



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

### Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

### About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>



## Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

## Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

- + *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
- + *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
- + *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
- + *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

## Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter <http://books.google.com> durchsuchen.













211.  
151  
E66  
1900

LEHRBUCH  
DER  
ANORGANISCHEN CHEMIE

-----

---

**Abbildungen**  
aus dem xylographischen Atelier  
**von Friedrich Vieweg und Sohn**  
in Braunschweig

---



**LEHRBUCH**  
**DER**  
**ANORGANISCHEN CHEMIE**

**VON**  
**PROF. DR. H. ERDMANN**  
**IN HALLE**

---

**ZWEITE AUFLAGE**

---

**MIT 287 ABBILDUNGEN, EINER RECHENTAFEL UND SECHS  
FARBIGEN TAFELN**

---

**BRAUNSCHWEIG**  
**DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN**  
**1900**

---

**Alle Rechte, namentlich dasjenige der Uebersetzung in fremde Sprachen,  
vorbehalten**

---

## VORWORT.

---

„Immer größer wird die Zahl derjenigen, welche zu den Zwecken ihres Berufes eine genauere Kenntnis der chemischen Thatsachen erstreben. Ist doch die chemische Wissenschaft mit den mannigfaltigsten Erscheinungen in Natur und Leben von jeher aufs engste verknüpft! Es fehlt aber gegenwärtig an einem Lehrbuche, welches diese Verknüpfung auf rein wissenschaftlicher und moderner Grundlage genügend zum Ausdruck bringt und durch die Vielseitigkeit des Gebotenen den an sich trockenen Stoff anregender zu gestalten sucht. Zuverlässige Angaben über Eigenschaften und Verhalten der Stoffe wird man freilich in erster Linie von einem chemischen Lehrbuche verlangen können und schon in dieser Hinsicht war manche Lücke auszufüllen, da unsere großen Handbücher die von verschiedenen Autoren gefundenen, häufig sehr stark von einander abweichenden Zahlenwerte meist kritiklos aneinanderreihen. Selbst die richtigsten Daten werden aber für den Lesenden und Lernenden doch nur totes Material bleiben, wenn das Buch nicht auch das Vorkommen der Stoffe auf geologischer Grundlage dem Verständnisse näherbringt, ihre therapeutischen und toxischen Wirkungen genügend berücksichtigt und der Bedeutung der Stoffe für das tägliche Leben durch Besprechung ihrer mannigfaltigen Anwendungen, sowie durch möglichst vollständige statistische Angaben über Produktions- und Preisverhältnisse gerecht wird. Auch die historische Entwicklung darf dabei nicht unberücksichtigt bleiben.

„Dem ersten einleitenden Teile war schon aus dem Grunde eine besondere Aufmerksamkeit zuzuwenden, weil die klassische „Einleitung in die moderne Chemie“ von A. W. Hofmann den heutigen Anforderungen nicht mehr genügt. Die dem



Chemiker zu Gebote stehenden physikalischen Methoden sind viel mannigfaltiger geworden, die Gesetze aber lassen sich in einfachere Form fassen und erlangen gleichzeitig eine erweiterte Gültigkeit. Dies gilt namentlich von der nach Dulong und Petit benannten Regel.

„Der specielle Teil zerfällt naturgemäfs in zwei Abschnitte. Der so lange rätselhafte Unterschied zwischen Metallen und Metalloiden liegt nun klar vor uns und es zeigt sich, daß unsere älteren Meister mit ganz richtigem Gefühl diese beiden Hauptgruppen von Elementen der Einteilung des Stoffes zu Grunde gelegt haben. Den Schluß bildet das natürliche System der Grundstoffe zusammen mit einigen anderen Kapiteln, die bereits ein eingehenderes chemisches Verständnis voraussetzen und dem Anfänger nichts bieten würden.“

Diese Gesichtspunkte, die mich bei der Bearbeitung der ersten Auflage leiteten, sind auch für die vorliegende Neuauflage maßgebend gewesen. Dank der überaus reichen wissenschaftlichen Thätigkeit der seitdem verflossenen zwei Jahre konnte zu meiner Freude so manche Stelle, die infolge der Dürftigkeit der damaligen Kenntnisse „trocken“ erschien, nun durch die Einfügung neuer Thatsachen ihre harmonische Ergänzung finden.

Indem sich so einige Kapitel vereinfachten und verkürzten, blieb für die auf dem Grenzgebiet zwischen Chemie und Physik entstandenen Theorien etwas mehr Raum übrig. Doch durften derartige Betrachtungen niemals kritiklos zum Mittelpunkte der Darstellung werden. Wer den Lernenden, statt ihn zum rein chemischen Denken anzuregen, in einseitiger Weise in unsere Wissenschaft einführt, der macht aus der Chemie, wenn auch in bester Absicht, doch thatsächlich „eine Wissenschaft niedrigeren Ranges“ (Ostwald). Und „physikalische Chemie ist“, wie Clemens Winkler treffend sagt, „keineswegs gleichbedeutend mit anorganischer Chemie; denn es umfaßt diese letztere, weit entfernt davon, eine abgeschlossene Wissenschaft zu sein, Aufgaben in unerschöpflicher Zahl, die auf ganz anderem Wege, als dem durch die Ionentheorie vorgezeichneten, gelöst werden müssen“.

Wenn das vorliegende Lehrbuch zur Lösung solcher Aufgaben, also zur planmäßigen experimentellen Thätigkeit anregen und wirksam vorbereiten sollte, mußte nicht nur die Atomgewichtsgrundlage, bezüglich deren ich mich mit der Mehrzahl der deutschen Hochschullehrer in Übereinstimmung befinde, sondern überhaupt die gesamte rechnerische Grundlage die schlichteste und

einfachste bleiben. Wer die natürlichen Vorgänge verstehen will, darf sich nicht mit mathematischen Formeln begnügen. „Gardons-nous de croire qu'une science soit faite, quand on l'a réduite à des formules analytiques“, dieses Wort Poincaré's gilt in besonders hohem Grade von der chemischen Wissenschaft.

Vielen Fachgenossen habe ich für wertvolle Hinweise, für thatkräftige Mitwirkung zu danken; namentlich Herrn Professor Ramsay für Überlassung hervorragend reiner Präparate von Neon, Krypton und Xenon, welche mir die Anfertigung der neuen Spektren in Tafel II (Seite 212) ermöglichten. Herr Dr. Köthner hat mich bei der Neubearbeitung in sachgemäßer Weise unterstützt.

Halle a. S., Oktober 1900.

H. Erdmann.





# INHALTSVERZEICHNIS.

## Erster Teil: Einleitung in die Chemie.

S. 1 bis 75.

	Seite
Notwendige Vorkenntnisse über Zahl, Maß und Gewicht . . . . .	1 — 19
Genauigkeit naturwissenschaftlicher Beobachtungen, Mittelwerte . . .	1
Dekadisches Zahlensystem, Logarithmen . . . . .	2
<i>Das metrische Maßsystem</i> . . . . .	3
Flächenmaße, Raummaße, Dimensionen . . . . .	5
Mehrdimensionale Größen, Funktionen, Differentiale . . . . .	6
<i>Das metrische Gewichtssystem</i> . . . . .	7
Masse und Gewicht . . . . .	9
Specifisches Gewicht, Dichtigkeit . . . . .	11
Methoden zur Ermittlung des specifischen Gewichts . . . . .	14
Graphische Darstellung der specifischen Gewichte in Größen- ordnungen . . . . .	19
Die drei Aggregatzustände . . . . .	20 — 27
Schmelzpunkt, Siedepunkt, latente Wärme, Verdunstungskälte . . .	22
Gase und Dämpfe, kritische Temperatur . . . . .	23
Destillation, Sublimation . . . . .	26
Veränderung der Körper durch die Wärme. Temperatur- messung . . . . .	27 — 42
Quecksilberthermometer . . . . .	28
Umrechnung veralteter Thermometerangaben auf die hunderttheilige Skala . . . . .	29
Methoden zur Messung extremer Temperaturen . . . . .	30
Absolute Temperatur . . . . .	32
Mechanische Gastheorie; lebendige Kraft der Gasmoleküle; Bunsen's Methode . . . . .	33
Avogadro's Gesetz; Formel von van der Waals; Maxwell's absolute Daten . . . . .	35
Berechnung des Molekulargewichts flüssiger und fester Körper aus dem osmotischen Druck, der Siedepunktserhöhung oder Gefrier- punktserniedrigung von Lösungen . . . . .	37
Molekulargewicht von permanenten Gasen und von Metallen aus der specifischen Wärme, Regel von Dulong und Petit . . . . .	39
Verhältnis der specifischen Wärmen von Gasen bei konstantem Druck und bei konstantem Volumen; innermolekulare Bewegung bei mehr- atomigen Molekülen . . . . .	40
Das Wesen der stofflichen Veränderung . . . . .	42 — 47
Die Aufgabe der Chemie und ihre Abgrenzung gegen verwandte Wissenschaften . . . . .	42

	Seite
Phlogistontheorie; Einteilung der Chemie . . . . .	44
Abstammung des Wortes Chemie . . . . .	47
Grundgesetze des chemischen Umsatzes . . . . .	47—57
Synthetische und analytische Prozesse . . . . .	48
Grundstoffe und Verbindungen . . . . .	49
Alphabetische Tabelle der chemischen Grundstoffe . . . . .	50
Addition, Substitution und doppelter Umsatz . . . . .	51
Zusammensetzung der Erdrinde, Häufigkeit der Grundstoffe . . . . .	52
Stöchiometrisches Grundgesetz . . . . .	53
Gesetz der multiplen Proportionen . . . . .	55
Atomistisch-molekulare Theorie . . . . .	57—64
Verschiedene Anschauungen über die Konstitution der Materie im Altertum; historische Entwicklung der Atomlehre . . . . .	57
Atom und Molekül . . . . .	58
Tabelle der Atomgewichte der chemischen Grundstoffe . . . . .	61
Chemische Formeln und Formelgleichungen; chemische Rechnung .	62
Praktische Methoden zur Bestimmung des Molekulargewichtes . . . . .	64—69
Molekulargewichtsbestimmung von Gasen und Metallen mit den Appa- raten von Bunsen . . . . .	64
Luftverdrängungsverfahren von Viktor Meyer . . . . .	66
Molekulargewichtsbestimmungen in Lösungen . . . . .	68
Methoden zur Bestimmung des Atomgewichtes . . . . .	70—71
Räumliche Gesetzmäßigkeiten bei der chemischen Vereini- gung gasförmiger Elemente . . . . .	71—75
Experimenteller Nachweis der Einatomigkeit von Metалldämpfen . .	71
Die Moleküle der Metalloide sind zusammengesetzter Natur . . . .	73
Typische Verbindungen . . . . .	74
Valenz und Affinität . . . . .	75

## Zweiter Teil: Metalloide.

S. 76 bis 474.

Allgemeine Eigenschaften und Einteilung der Metalloide 76—78

*Hauptgase (O, H, N). S. 78 bis 208.*

<b>Sauerstoff</b> . . . . .	78
Apparat zur Verflüssigung des Sauerstoffs . . . . .	81
Verbrennungstheorie . . . . .	85
Das Atomgewicht des Sauerstoffs . . . . .	87
Chemische Technik und Experimente . . . . .	88
Ozon . . . . .	98
Experimente mit Ozon . . . . .	101
<b>Wasserstoff</b> . . . . .	104
Absolutes Gewicht des Wasserstoffs . . . . .	107
Chemische Technik und Experimente mit Wasserstoff . . . . .	115
Wasser . . . . .	126
Chemische Technik und Experimente mit Wasser . . . . .	136
Wasserstoffsuperoxyd . . . . .	139
<b>Stickstoff</b> . . . . .	143
Chemische Technik und Experimente mit Stickstoff . . . . .	149

	Seite
Verbindungen des Stickstoffs mit Sauerstoff und Wasserstoff . . . .	151
Salpetersäure . . . . .	156
Säuren, Basen und Salze . . . . .	163
Stickstoffpentoxyd . . . . .	170
Stickstoffdioxyd, Stickstofftetroxyd . . . . .	171
Stickstoffs sesquioxyd . . . . .	174
Salpetrige Säure . . . . .	175
Stickoxyd . . . . .	176
Stickoxydul . . . . .	177
Untersalpetrige Säure . . . . .	180
Chemische Technik und Experimente mit den Oxyden und Hydr- oxyden des Stickstoffs . . . . .	182
Stickwasserstoffsäure . . . . .	189
Hydrazin . . . . .	192
Ammopiak . . . . .	194
Chemische Technik und Experimente mit Ammoniak . . . . .	200
Hydroxylamin . . . . .	208

*Edelgase (He, Ne, Ar, Kr, Xe). S. 208 bis 220.*

<b>Helium</b> . . . . .	208
Apparat zur Heliumdarstellung aus Cleveit . . . . .	210
Spektra der permanenten Gase . . . . .	211
<b>Neon, Argon</b> . . . . .	214
Apparat zur Argondarstellung aus Luft . . . . .	217
<b>Krypton, Xenon</b> . . . . .	220

*Zusammensetzung und Eigenschaften der Atmosphäre. S. 220 bis 234.*

<b>Die atmosphärische Luft</b> . . . . .	220
Die Luft ist ein Gemenge . . . . .	221
Atmosphärendruck und Barometerstand . . . . .	223
Eudiometrische Methoden . . . . .	224
Apparat zur Darstellung flüssiger Luft . . . . .	225
Sauerstoff aus Luft durch fraktionirte Destillation nach Linde . .	226
Exsikkatoren, Wasserstrahlpumpen, Nutschenfilter . . . . .	228
Sonstige Experimente mit Luft . . . . .	230
<i>Eudiometrische Apparate</i> . . . . .	231—234

*Schwefelgruppe (S, Se). S. 234 bis 269.*

<b>Schwefel</b> . . . . .	234—266
Verbindungen des Schwefels mit Sauerstoff und Wasserstoff . . . .	239
Schwefeldioxyd . . . . .	240
Schwefeltrioxyd . . . . .	243
Schwefelsäure . . . . .	245
Thioschwefelsäure, Polythionsäuren . . . . .	253
Schwefelheptoxyd und Überschwefelsäure . . . . .	254
Experimente mit Schwefel und seinen Oxyden . . . . .	254
Schwefelwasserstoff . . . . .	258
Wasserstoffpersulfid . . . . .	261
Experimente mit Schwefelwasserstoff . . . . .	261
Erkennung und Bestimmung des Schwefels und der Schwefelverbin- dungen . . . . .	264

	Seite
Verbindungen des Schwefels mit Stickstoff: Stickstofftetrasulfid und -pentasulfid . . . . .	265
Sulfonsäuren des Ammoniaks und Oxyammoniaks, Amide und Imide der Schwefelsäure . . . . .	265
<b>Selen</b> . . . . .	266
Selendioxyd, selenige Säure, Selensäure, Selenwasserstoff, Selen-sulfid . . . . .	268

*Halogene (Cl, Br, J, F). S. 269 bis 324.*

<b>Chlor</b> . . . . .	269—295
Flüssiges Chlor . . . . .	271
Experimente mit Chlor . . . . .	274
Verbindungen des Chlors mit Wasserstoff und Sauerstoff . . . . .	280—291
Chlorwasserstoff . . . . .	280
Chemische Technik und Experimente mit Salzsäuregas . . . . .	283
Unterchlorige Säure . . . . .	285
Chlorsäure . . . . .	286
Überchlorsäure . . . . .	288
Chlordioxyd und chlorige Säure . . . . .	289
Chemische Technik und Experimente mit den Sauerstoffverbindungen des Chlors . . . . .	289
Erkennung und Bestimmung des Chlors und seiner Verbindungen . . . . .	291
Verbindungen des Chlors mit Stickstoff, Schwefel, Selen . . . . .	292—295
Nitrylchlorid, Nitrosylchlorid, Königswasser, Chlorstickstoff . . . . .	292
Chlorschwefel, Thionylchlorid, Sulfurylchlorid, Chlorsulfonsäure . . . . .	294
Pyrosulfonylchlorid, Selenchlorid, Selentetrachlorid, Selenoxychlorid . . . . .	295
<b>Brom</b> . . . . .	296—304
Bromwasserstoff . . . . .	301
Verbindungen des Broms mit Sauerstoff und mit Hydroxyl . . . . .	303
Brom mit Stickstoff, Schwefel, Selen und Chlor . . . . .	304
<b>Jod</b> . . . . .	304—318
<i>Scheidung der Halogene von einander</i> . . . . .	310
Jodometrie . . . . .	310
Jodwasserstoff . . . . .	311
Verbindungen des Jods mit Sauerstoff und mit Hydroxyl . . . . .	313—315
Jodpentoxyd; Jodsäure . . . . .	314
Überjodsäure . . . . .	315
Verbindungen des Jods mit Stickstoff, Schwefel, Chlor und Brom . . . . .	315
Chemische Technik und Experimente mit Jod . . . . .	317
<b>Fluor</b> . . . . .	319—324
Fluorwasserstoff . . . . .	320
Fluorstickstoff . . . . .	321
Chemische Technik und Experimente mit Fluor . . . . .	322

*Phosphorgruppe (P, As, Sb). S. 324 bis 375.*

<b>Phosphor</b> . . . . .	324—355
<i>Zündholzindustrie</i> . . . . .	329
Verbindungen des Phosphors . . . . .	330—348
Phosphorhexoxyd, -tetroxyd, -pentoxyd . . . . .	332
Phosphorsäure . . . . .	333

	Seite
Phosphorige Säure . . . . .	337
Unterphosphorige Säure . . . . .	338
Verbindungen des Phosphors mit Wasserstoff . . . . .	339—342
Fester Phosphorwasserstoff . . . . .	339
Flüssiger Phosphorwasserstoff . . . . .	339
Phosphorwasserstoffgas . . . . .	340
Verbindungen des Phosphors mit Stickstoff, Schwefel, Chlor, Brom, Jod, Fluor . . . . .	342—348
Phosphorchlorür . . . . .	343
Phosphorchlorid . . . . .	344
Phosphoroxychlorid . . . . .	345
Chemische Technik und Experimente mit Phosphor . . . . .	348
<b>Arsen</b> . . . . .	355—367
Arsenhexoxyd . . . . .	358
Arsenpentoxyd; Arsensäure . . . . .	360
Arsenwasserstoff . . . . .	361
Schwefelverbindungen des Arsens . . . . .	362
Verbindungen des Arsens mit Halogenen . . . . .	363
Chemische Technik und Experimente mit Arsen . . . . .	364
<b>Antimon</b> . . . . .	367—375
Antimonhexoxyd . . . . .	368
Antimonpentoxyd . . . . .	369
Antimondioxyd, -wasserstoff . . . . .	370
Verbindungen des Antimons mit Schwefel und mit Halogenen . . . . .	371—374
Antimonsulfür . . . . .	371
Antimonpentasulfid . . . . .	372
Antimontrichlorid, -pentachlorid . . . . .	373
Antimon mit Brom, Jod, Fluor . . . . .	374
Erkennung und Bestimmung des Antimons . . . . .	374

*Kohlenstoffgruppe (B, C, Si, Ge). S. 375 bis 474.*

<b>Bor</b> . . . . .	375—382
Borsesquioxid . . . . .	377
Borsäure . . . . .	377
Borstickstoff . . . . .	380
Verbindungen des Bors mit Phosphor, Schwefel, Halogenen . . . . .	381
<b>Kohlenstoff</b> . . . . .	382—459
Diamant . . . . .	383
Graphit . . . . .	386
Organische Kohle . . . . .	386
Kohlendioxyd . . . . .	392—399
<i>Theorie der Kühlmaschinen</i> . . . . .	400
Kohlenoxyd . . . . .	403
Verbindungen des Kohlenstoffs mit Wasserstoff . . . . .	406—418
Methan . . . . .	407
Äthylen . . . . .	409
Acetylen . . . . .	412—418
Direkte Umwandlung chemischer Energie in Lichtenergie . . . . .	415
Polymerisation des Acetylens (Benzol, Naphtalin) . . . . .	416
<i>Theorie der Flamme</i> . . . . .	418
Spektralanalyse . . . . .	420

	Seite
Photometrie . . . . .	422
Brenner, Öfen, Heizgase und sonstige Heizmaterialien . . . .	426 — 438
Heizgas aus Luft mit Petroläther . . . . .	433
Acetylgaserzeugung . . . . .	434
Wassergas, Luftgas, Dowsongas, Generatorgas . . . . .	435
Heizwerte pro Kubikcentimeter und pro Kilogramm . . . . .	437
Kohlenstoff und Stickstoff . . . . .	438 — 441
Blausäure . . . . .	439
Cyansäure, Rhodanwasserstoffsäure, Cyangas, Diazomethan, Harnstoff, Carbaminsäure . . . . .	440
Verbindungen des Kohlenstoffs mit Schwefel . . . . .	441 — 444
Schwefelkohlenstoff . . . . .	441
Kohlenoxysulfid, Amidomethandisulfosäure, Diazomethandisulfosäure	443
Verbindungen des Kohlenstoffs mit den Halogenen . . . . .	444 — 448
Tetrachlorkohlenstoff . . . . .	444
Phosgen . . . . .	446
Experimente mit Kohle . . . . .	448
Experimente mit flüssigem Kohlendioxyd . . . . .	448
Experimente mit festem Kohlendioxyd . . . . .	449
Experimente mit Kohlendioxydgas . . . . .	450
Verbrennung des Diamanten . . . . .	452
Experimente mit leuchtenden und nichtleuchtenden Flammen	454 — 459
<b>Silicium</b> . . . . .	459 — 471
Siliciumdioxyd . . . . .	460
Ortho- und Metakieselsäure . . . . .	463
Siliciumwasserstoff . . . . .	466
Verbindungen des Siliciums mit Stickstoff und mit Schwefel. . . .	467
Verbindungen des Siliciums mit den Halogenen . . . . .	467 — 469
Siliciumtetrachlorid . . . . .	467
Siliciumtetrafluorid . . . . .	468
Kieselfluorwasserstoffsäure . . . . .	469
Siliciumcarbid . . . . .	469
Chemische Technik und Experimente . . . . .	471
<b>Germanium</b> . . . . .	472 — 474

### Dritter Teil: **M e t a l l e.**

S. 475 bis 705.

Allgemeine Eigenschaften und Einteilung der Metalle . . . .	475
---	-----

#### *Alkalimetalle* (K, Rb, Cs, Na, Li). S. 476 bis 519.

Spektra der Alkalimetalle . . . . .	478
<b>Kalium</b> . . . . .	479 — 492
Gesamtproduktion der deutschen Kaliwerke . . . . .	480
Verbindungen des Kaliums mit Sauerstoff und mit Wasserstoff (Kaliumdioxyd, Kaliumhydrür, Kaliumhydroxyd) . . . . .	482
Verbindungen des Kaliums mit Stickstoff, Schwefel, Halogenen und anderen Elementen . . . . .	484 — 492
Stickstoffkalium, Kaliumnitrit, Kaliumnitrat . . . . .	484
Theorie des Schießpulvers . . . . .	486
Schwefelleber, Kaliumhydrosulfid, Kaliumsulfat, -disulfat, -sulfit, -disulfit . . . . .	486
Chlorkalium, Kaliumsubchlorür, -chlorat, -perchlorat, -hypochlorit .	487

	Seite
Bromkalium, Jodkalium, Fluorkalium . . . . .	488
Phosphorkalium, Kaliumphosphate, -antimoniate, Kaliumcarbid, Karbonat, -dikarbonat . . . . .	489
Cyankalium, Kaliumcyanat, -silikat, Kieselfluorkalium . . . . .	491
<b>Rubidium</b> . . . . .	493—496
Rubidiumdioxyd, -hydroxyd, -karbonat, -sulfat . . . . .	494
Rubidiumchlorid, -bromid, -jodid, Jodrubidiumtetrachlorid . . . . .	494
<i>Theorie der Doppelsalze</i> . . . . .	495
Rubidiumperchlorat, Rubidiumborfluorid, Rubidiumsiliciumfluorid . . . . .	495
<b>Cäsium</b> . . . . .	496
<b>Ammonium und ähnliche zusammengesetzte Radikale</b> . . . . .	496—501
Stickstoffammonium, Ammoniumnitrit, Ammoniumnitrat . . . . .	497
Rauchschwaches Pulver . . . . .	498
Schwefelammonium, Ammoniumsulfat, Chlorammonium, Ammoniumphosphate, -karbonat . . . . .	498
Phosphoniumhydroxyd, Jod-, Brom-, Chlorphosphonium . . . . .	501
Hydroxylaminsalze . . . . .	501
<b>Natrium</b> . . . . .	502—516
Natriumsuperoxyd, Natriumhydrür, Natriumhydroxyd . . . . .	504
Stickstoffnatrium, Natriumnitrat, -nitrit, -sulfat . . . . .	506
Natriumdisulfat, -pyrosulfat, -thiosulfat, Chlornatrium . . . . .	509
Natriumsubchlorid, -hypochlorid, -phosphate, -antimoniate . . . . .	511
Borax, Natriumcarbid, -karbonat . . . . .	512
Leblanc-Sodaprozess, Ammoniaksodaprozess . . . . .	515
Natriumsilikat . . . . .	516
<b>Lithium</b> . . . . .	516—518
Lithiumoxyd, -hydrür, hydroxyd, -nitrit, -nitrat, -sulfat, -chloride, -phosphat, -karbonat . . . . .	517
<i>Scheidung und Bestimmung der Alkalimetalle</i> . . . . .	518

*Alkalierdmetalle (Ba, Sr, Ca). S. 519 bis 540.*

<b>Baryum</b> . . . . .	520—523
Baryumoxyd, -superoxyd, -hydroxyde . . . . .	520
Baryumnitrat, Schwefelbaryum, Baryumsulfat, -persulfat . . . . .	521
Chlorbaryum, Baryumchlorat, -phosphat, -carbid, -karbonat, Kieselfluorbaryum . . . . .	522
<i>Radioaktive Substanzen</i> . . . . .	523
<b>Strontium und Strontiumverbindungen</b> . . . . .	524
<b>Calcium</b> . . . . .	525—536
Calciumoxyd, -superoxyd, -hydroxyde, -nitrid, -nitrat . . . . .	526
Schwefelcalcium, Calciumsulfat, -sulfite, Chlorcalcium . . . . .	528
Chlorkalk, Flussspat, Phosphorcalcium, Calciumphosphate . . . . .	529
Apatit, Calciumcarbid, -karbonat, -silicid, -silikat . . . . .	533
Glasfabrikation . . . . .	536
<i>Erkennung und Bestimmung der alkalischen Erden</i> . . . . .	538

*Magnesiumgruppe (Mg, Zn, Cd, Hg, Be). S. 540 bis 559.*

<b>Magnesium</b> . . . . .	540—556
Magnesiumoxyd, -superoxyd, Magnesiumwasserstoff, Magnesiumhydroxyd . . . . .	541

	Seite
Stickstoffmagnesium, Magnesiumnitrat, -sulfid, -sulfat; Schönit, Kainit . . . . .	542
Chlormagnesium, Karnallit, Rubidiumkarnallit, Magnesiumphosphate, -karbonate, -silikate und deren Doppelsalze . . . . .	544
<b>Zink</b> . . . . .	546—549
Zinkoxyd, Zinkblende, Zinkvitriol, Chlorzink, Galmei . . . . .	547
<b>Cadmium und seine Verbindungen</b> . . . . .	549
<b>Quecksilber</b> . . . . .	550—557
Amalgame, Quecksilberoxydul, -oxyd, Stickstoffquecksilber, Nitrate, Sulfid, Sulfate . . . . .	552
Quecksilberchlorür, -chlorid . . . . .	555
Quecksilberjodür, -jodid, Knallquecksilber . . . . .	556
<b>Beryllium und seine Verbindungen</b> . . . . .	558
<i>Allgemeines über Erkennung und Scheidung der Metalle der Magnesium- gruppe</i> . . . . .	558

*Gruppe der Erdmetalle. S. 559 bis 587.*

<b>Aluminium</b> . . . . .	559—573
Darstellung des metallischen Aluminiums . . . . .	560
Aluminiumsesquioxyd, -hydroxyd . . . . .	564
Schwefelammonium, Aluminiumsulfat, Alaune . . . . .	566
Chloraluminium, Kryolith . . . . .	568
Phosphate und Silikate des Aluminiums, Ultramarin . . . . .	569
<i>Industrie der Thonerde: Chamotte, Mörtel, Cement</i> . . . . .	571
<b>Gallium und seine Verbindungen</b> . . . . .	573
<b>Indium und seine Verbindungen</b> . . . . .	574
<b>Thallium</b> . . . . .	575—578
Thalliumoxydul, -sesquioxyd, -hydroxyde, -nitrate . . . . .	576
Thalliumsulfate, -halogenverbindungen, -karbonat, -silikate . . . . .	577
Jodoniumverbindungen . . . . .	577
<b>Scandium, Yttrium, Lanthan, Ytterbium und ihre Verbin- dungen</b> . . . . .	578—579
<b>Titan, Zirkon und ihre Verbindungen</b> . . . . .	579
<b>Cer (Neodym, Praseodym, Samarium)</b> . . . . .	581—582
<b>Thor und seine Verbindungen</b> . . . . .	582—584
Gasglühlichtbeleuchtung . . . . .	583
Experimente mit Auerlicht . . . . .	584
<b>Vanadin, Niob, Tantal und ihre Verbindungen</b> . . . . .	584—586
<i>Allgemeines über Scheidung und Bestimmung der Erden und Edelerden</i> . . . . .	586

*Eisengruppe (Fe, Ni, Co, Mn, Cr, Mo, W, U).*

S. 587 bis 637.

<b>Eisen</b> . . . . .	587—607
Einteilung der technischen Eisensorten . . . . .	589
Hochofenprozeß . . . . .	590
Bessemerverfahren, Thomaskonverter, Siemens-Martin-Prozeß . . . . .	592
Statistik und Geschichte der Eisenproduktion . . . . .	594
Oxyde und Hydroxyde des Eisens . . . . .	595



	Seite
Ferrihydroxyd, Eisensäure . . . . .	597
Stickstoffeisen, Ferronitrat, Ferrinitrat, Sulfide des Eisens . . . . .	598
Eisenvitriol, Ferrisulfat, Eisenalaune . . . . .	600
Halogenverbindungen des Eisens, Phosphoreisen, Eisenphosphate . . . . .	602
Kohlenstoffeisen, Kohlenoxydeisen, Ferrokarbonat, Ferrocyanwasser- stoffsäure . . . . .	604
Ferrocyankalium, Ferricyankalium, Nitroprussidnatrium, Eisen- silicium, Eisensilikate . . . . .	606
<b>Nickel</b> . . . . .	607—610
Verbindungen des Nickels mit Sauerstoff, Schwefel, Chlor, Phosphor, Arsen, Antimon, Bor . . . . .	609
Kohlenoxydnickel, Nickelkarbonat, Nickelsilicium . . . . .	610
<b>Kobalt</b> . . . . .	611—614
Kobaltoxydul, -oxyduloxyd, -sesquioxyd, -dioxyd, -hydroxydul, -hydr- oxyd, kobaltige Säure . . . . .	611
Nitrokobalt, Wasserstoffkobaltinitrit, -kobaltonitrat, Schwefelkobalt . . . . .	612
Kobaltsulfat, Chlorkobalt, Kobalt mit Phosphor, Arsen, Kohlenstoff, Silicium; Smalte . . . . .	613
<b>Mangan</b> . . . . .	614—622
Manganlegierungen, Manganoxyde . . . . .	615
Brauneisensteinuntersuchung, -regenerirung, Weldonprozefs . . . . .	617
Mangansäure, Übermangansäure, Kaliumpermanganat . . . . .	620
Mangansulfid, -sulfat, -chlorür, -phosphat, -carbid, -karbonat, -silicid, -silikat . . . . .	621
<b>Chrom</b> . . . . .	622—630
Chromoxyd, Chromtrioxyd . . . . .	623
Chromhydroxyde, Chromite, Chromsäure, Chromate, Dichromate . . . . .	624
Überchromsäure, Chromsulfid, -sulfat, -chlorür, -chlorid . . . . .	627
Chromylchlorid, Chlorchromsäure, Chromfluorid, -carbid, -silicid, Chromoacetat, Chromiacetat . . . . .	628
<b>Molybdän und seine Verbindungen</b> . . . . .	630—632
<b>Wolfram und seine Verbindungen</b> . . . . .	632—634
<b>Uran und seine Verbindungen</b> . . . . .	634—636
<i>Allgemeines über Erkennung und Scheidung der Metalle der Eisengruppe</i> . . . . .	636

*Zinngruppe (Sn, Pb, Bi, Ag, Cu). S. 637 bis 678.*

<b>Zinn</b> . . . . .	637—643
Zinnlegierungen, Zinnoxide, Stannate, Zinnsulfür, -sulfid . . . . .	639
Stannosulfat, Zinnchlorür, -chlorid, -fluorid . . . . .	641
<b>Blei</b> . . . . .	643—652
Treibprozefs, Pattinsonprozefs, Parkesprozefs . . . . .	644
Bleilegierungen, Bleiglätte, Bleisuperoxyd, Bleihydroxyd, Bleisäure . . . . .	645
Mennige, Bleinitrat, -sulfid, -sulfat . . . . .	648
Bleidichlorid, Bleitretrachlorid . . . . .	649
Jodblei, Bleiphosphate, Bleiweiß, Bleizucker, Bleiglas, Bleichromat . . . . .	650
<i>Theorie der Bleisammler und der umkehrbaren galvanischen Zellen</i> . . . . .	652
<b>Wismut</b> . . . . .	652—656
Wismutoxyde, Wismutsäure, Wismutnitrat . . . . .	654
Schwefelwismut, Tellurwismut, Tetradymit, Wismutchloride, -jodide . . . . .	655
Bismuthit, Kieselwismut, Dermatol . . . . .	656

	Seite
<b>Silber</b> . . . . .	656—666
Kolloidales Silber, Silberamalgam . . . . .	658
Versilberung, Silberspiegel . . . . .	660
Silberoxyde, Stickstoffsilber, Knallsilber, Silberhyponitrit . . . . .	661
Silbernitrit, -nitrat, -sulfid, -sulfat; Silbersubchlorür . . . . .	662
Chlorsilber, Bromsilber, Jodsilber, Silbersubfluorür, Fluorsilber, Phosphorsilber, Arsensilber, Antimonsilber, Dyskrasit, Silberkarbonat, -silikat . . . . .	664
<b>Kupfer</b> . . . . .	666
Kupferlegierungen . . . . .	670
Rotkupfererz, Kupferschwärze, Kupferwasserstoff, -hydroxydul, -hydroxyd . . . . .	671
Nitrokupfer, Kupfernitrat, -sulfide, Kupfervitriol . . . . .	672
Kupferchlorür, -chlorid, Atakamit, Verbindungen des Kupfers mit Jod, Phosphor, Arsen . . . . .	674
Acetylenkupfer, Malachit, Kupfersilicid, -silikat . . . . .	676
<i>Allgemeines über Erkennung und Scheidung der Metalle der Zinngruppe</i> . . . . .	677

*Gruppe der Edelmetalle. S. 678 bis 705.*

*Hauptgruppe (Au, Pt, Ir, Rh, Pd). S. 678 bis 701.*

<b>Gold</b> . . . . .	679—687
Amalgamationsverfahren, Chlorierungsverfahren, Cyankaliumverfahren . . . . .	680
Weltproduktion an Gold und Silber . . . . .	683
Goldlegierungen, Gewicht der deutschen Geldstücke, Vergoldung, Glanzgold, Polirgold . . . . .	684
Goldverbindungen . . . . .	686
<b>Platin</b> . . . . .	687—696
Platinschwamm, Platinmohr . . . . .	690
Produktion und Preis des Platins, Platinlegierungen . . . . .	692
Verbindungen des Platins mit Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff . . . . .	693
Platinbasen, Platinsulfide, -chloride, Platinchlorwasserstoffsäure, Kaliumplatinchlorid . . . . .	693
Rubidiumplatinchlorid, Platinsalmiak, Natriumplatinchlorid, Cyandoppelsalze des Platins . . . . .	695
<b>Iridium und seine Verbindungen</b> . . . . .	696—698
<b>Rhodium und seine Verbindungen</b> . . . . .	698—699
<b>Palladium und seine Verbindungen</b> . . . . .	699—701
Apparat zur Darstellung von Palladiumwasserstoff . . . . .	700

*Nebengruppe (Os, Ru, Te). S. 701 bis 704.*

<b>Osmium und seine Verbindungen</b> . . . . .	701 u. 702
<b>Ruthenium</b> . . . . .	703
<b>Tellur und seine Verbindungen</b> . . . . .	703—705
<i>Erkennung und Scheidung der seltenen Edelmetalle</i> . . . . .	705

**Allgemeines über die Eigenschaften der Elemente und ihrer Verbindungen. S. 706 bis 719.**

<b>Zusammenhang zwischen Eigenschaften und Atomgewichten der Grundstoffe</b> . . . . .	706—711
--	---------

	Seite
Triaden, periodische Reihen . . . . .	706
Natürliches System der chemischen Grundstoffe . . . . .	707
Spiral tafel, Atomvolumina . . . . .	708
Typische Elemente . . . . .	710
Elektrochemie . . . . .	711—718
Leitfähigkeit; Leiter erster und zweiter Klasse . . . . .	712
Lösungsdruck der Metalle . . . . .	714
Elektrochemische Theorie der Lösungen . . . . .	715
Telephonanalyse . . . . .	716
Größenordnung der Atome . . . . .	718
Sachregister . . . . .	720
Namenregister . . . . .	754
Berichtigungen und Zusätze . . . . .	758

## F i g u r e n .

1. Nonius . . . . .	4
2. Kubikdecimeter . . . . .	10
3. Mohr-Westphal'sche Wage . . . . .	15
4. Hydrostatische Wage . . . . .	16
5. Bunsen's Apparat zur Bestimmung des Molekulargewichtes von Gasen . . . . .	65
6. Eiskalorimeter von Bunsen . . . . .	66
7. Apparat zur Dampfdichtebestimmung von Victor Meyer . . . . .	66
8. Apparat für Molekulargewichtsbestimmung durch Schmelzpunkts-erniedrigung . . . . .	68
9. Apparat zur Molekulargewichtsbestimmung durch Siedepunkts-erhöhung . . . . .	68
10. Röhre von Kundt zur Bestimmung der Schallgeschwindigkeit in Gasen . . . . .	70
11. Apparat nach Cailletet zur Verflüssigung von Gasen . . . . .	81
12. Pictet's Apparat zur Verflüssigung von Sauerstoff . . . . .	83
13. Darstellung von Sauerstoff nach Priestley's Verfahren . . . . .	89
14. Darstellung von Sauerstoff aus Kaliumchlorat . . . . .	90
15. Sauerstoff aus Kaliumdichromat . . . . .	91
16. Kipp'scher Apparat . . . . .	91
17. u. 18. Aufbewahrung von Gasen . . . . .	93
19. Gasbehälter mit Gegengewicht . . . . .	94
20. Transportabler Gasbehälter . . . . .	95
21. Verbrennung einer Kerze im Sauerstoffgas . . . . .	95
22. Verbrennung von Schwefel im Sauerstoff . . . . .	95
23. Verbrennung von Eisen im Sauerstoff . . . . .	95
24. Mitscherlich's Lampe . . . . .	96
25. Phosphorverbrennung . . . . .	97
26. Gewichtszunahme bei der Verbrennung einer Kerze . . . . .	97
27. Ozon durch elektrische Funken . . . . .	102
28. Induktionsröhre zur Ozonbereitung . . . . .	102
29. Wasserstoffentwicklung mittels metallischen Natriums . . . . .	115
30. Darstellung von Wasserstoff mittels glühenden Eisens . . . . .	116
31. u. 32. Entwicklungsapparate für Wasserstoffgas . . . . .	116
33. Waschflasche . . . . .	117

	Seite
34. u. 35. Trockenröhren für $\text{CaCl}_2$ , $\text{CaO}$ , $\text{KOH}$ und $\text{P}_2\text{O}_5$ . . . . .	118
36. Quecksilberwanne . . . . .	118
37. Umgießen von Wasserstoff . . . . .	119
38. Blase für Wasserstoff . . . . .	119
39. Füllen eines Kautschukballons mit Wasserstoff . . . . .	120
40. bis 42. Tönende Glasröhren . . . . .	120
43. Bildung von Wasser durch Verbrennen von Wasserstoff . . . . .	121
44. Kerze erlischt im Wasserstoff . . . . .	122
45. Füllung einer Blase mit Knallgas . . . . .	122
46. Döbereiner'sches Feuerzeug . . . . .	122
47. Knallgasgebläse . . . . .	124
48. Schmelzofen mit Knallgasgebläse . . . . .	125
49. Reduktion von Kupferoxyd mit Wasserstoff . . . . .	125
50. Überhitzen von Wasserdampf . . . . .	129
51. u. 52. Schneekristalle . . . . .	132
53. Destillation von Wasser . . . . .	136
54. Dampfkessel für Gasfeuerung . . . . .	137
55. Wasserbad . . . . .	137
56. Konstantes Wasserbad mit Mariotte'scher Flasche . . . . .	138
57. Einfacher Apparat zur elektrolytischen Wasserzersetzung . . . . .	138
58. Wasserzersetzung im Buff'schen Apparate . . . . .	138
59. Stickstoff aus Luft durch brennenden Phosphor . . . . .	149
60. Stickstoff aus Luft durch glühendes Kupfer . . . . .	150
61. Stickgas aus Ammoniak mit Chlor . . . . .	150
62. Salpetersäure aus Luft nach Cavendish . . . . .	183
63. Technische Darstellung von Salpetersäure in einer cylindrischen Retorte . . . . .	183
64. Technische Darstellung der Salpetersäure in einer Blase . . . . .	184
65. Gewinnung der Salpetersäure im Kleinen . . . . .	185
66. Zerlegung der Salpetersäure in Stickstoffdioxyd, Sauerstoff und Wasser . . . . .	186
67. Darstellung von Stickoxyd . . . . .	187
68. Umwandlung des Stickoxyds in Salpetersäure . . . . .	188
69. Darstellung von Stickoxydul . . . . .	189
70. Bildung von Ammoniak aus Stickoxyd . . . . .	201
71. Verdichtung des Ammoniakgases . . . . .	201
72. Kälteerzeugung durch verflüssigtes Ammoniak . . . . .	202
73. Wasser absorbiert Ammoniakgas . . . . .	203
74. Ein Stück Eis absorbiert Ammoniak sofort unter Verflüssigung . . . . .	203
75. Carré'sche Eismaschine . . . . .	203
76. Salpetersäure aus Ammoniak . . . . .	204
77. Ammoniak ist brennbar . . . . .	205
78. Ammoniumnitrit aus Ammoniak . . . . .	205
79. Wasserstoff aus Ammoniak . . . . .	206
80. Darstellung von Helium aus Cleveit . . . . .	210
81. Verschlussstück aus Rotguß zur Argondarstellung . . . . .	215
82. Eiserner Rührer zur Argondarstellung . . . . .	216
83. Handhabe von Messing zur Argondarstellung . . . . .	216
84. Quecksilberpumpe zur Bewegung des kreisenden Gasstromes (zur Argondarstellung) . . . . .	216
85. Funkenstrecke mit Aluminiumelektroden zur Argondarstellung . . . . .	216
86. Doppelrohr für Lithium und Bleichromat zur Argondarstellung . . . . .	217
87. Gesamtapparat zur Darstellung von Argon . . . . .	217
88. Weinhold's Gefäß für flüssige Luft . . . . .	223
89. Apparat von Linde zur Darstellung flüssiger Luft . . . . .	225

	Seite
90. Darstellung von Sauerstoff aus atmosphärischer Luft nach Linde	226
91. Vakuumglocke . . . . .	228
92. Wasserstrahlpumpe aus Glas . . . . .	228
93. Vorrichtung zum Filtriren sehr kleiner Flüssigkeitsmengen mit der Saugpumpe . . . . .	228
94. Nutschenfilter aus Porzellan . . . . .	229
95. Nutschenfilter mit Gummiring auf eine Saugflasche aufgedichtet .	229
96. Diffusion der Gase . . . . .	230
97. Durchblasen von Luft durch Sandstein . . . . .	231
98. Luft mit Phosphor . . . . .	231
99. Eudiometer . . . . .	232
100. Verpuffung von Gasgemischen . . . . .	232
101. Eudiometer mit Quecksilberwanne . . . . .	232
102. Kork mit Kautschuküberzug (zur Eudiometrie) . . . . .	232
103. Vorlesungseudiometer . . . . .	233
104. Hahn zum Vorlesungseudiometer . . . . .	233
105. Schwefeldestillation . . . . .	235
106. Form für den Guß von Stangenschwefel . . . . .	235
107. u. 108. Rhombischer Schwefel . . . . .	237
109. Monokliner Schwefel . . . . .	237
110. Schwefelsäurefabrikation in Bleikammern . . . . .	247
111. u. 112. Destillation von Schwefel . . . . .	255
113. u. 114. Einschmelzröhren für verflüssigte Gase . . . . .	256
115. u. 116. Einschmelzflaschen für verflüssigte Gase . . . . .	256
117. u. 118. Hofmann'sche Vorlage für verflüssigte Gase . . . . .	256
119. Schwefeltrioxyd aus Schwefeldioxyd und Sauerstoffgas . . . . .	257
120. Bildung farbiger Schwefelmetalle . . . . .	262
121. Schwefelwasserstoff aus Schwefelantimon mit Wasserstoff . . . . .	263
122. Schwefel aus Schwefelwasserstoff mit Schwefeldioxyd . . . . .	263
123. u. 124. Flüssiger Schwefelwasserstoff . . . . .	264
125. Chlorgas aus Dichromat und Salzsäure . . . . .	274
126. Füllen von Flaschen mit trockenem Chlorgase . . . . .	275
127. Kipp'scher Apparat für Chlorgasentwicklung . . . . .	275
128. Kugelrohr mit Löchern, zum Einleiten von Gasen in Flüssigkeiten	276
129. Darstellung von Chlorwasser . . . . .	276
130. Darstellung flüssigen Chlors . . . . .	276
131. Antimon verbrennt im Chlorgase . . . . .	276
132. Chlorknallgas durch Elektrolyse . . . . .	277
133. Mischen von Chlor mit Wasserstoff . . . . .	278
134. Verbrennen von Chlorknallgas . . . . .	278
135. Wasserstoff brennt im Chlorgase . . . . .	278
136. Chlor brennt im Wasserstoffgase . . . . .	279
137. Chlorwasserstoffgas durch Erhitzen rauchender Salzsäure . . . . .	283
138. Porzellanwanne für Quecksilber zum Auffangen von Gasen . . . . .	284
139. Entwicklung von Chlorwasserstoff im Kipp'schen Apparate . . . . .	284
140. Ein Teil des Chlorwasserstoffapparates, im größeren Maßstabe . . . . .	284
141. Darstellung von Chlormonoxyd . . . . .	290
142. Verbrennen von Phosphor unter Wasser durch Kaliumchlorat . . . . .	291
143. Darstellung von Brom aus Chlormagnesiumlaugen . . . . .	297
144. Darstellung von Bromwasserstoffgas . . . . .	301
145. u. 146. Jodkrystalle . . . . .	307
147. Resublimation von Rohjod . . . . .	317
148. Jod und Quecksilber . . . . .	318
149. Apparat von Moissan zur Darstellung von Fluor . . . . .	322

	Seite
150. Darstellung von Fluor durch Elektrolyse . . . . .	323
151. Retorte für Flußsäure . . . . .	323
152. Darstellung von Flußsäure . . . . .	323
153. Krystallform des weissen Phosphors . . . . .	326
154. Darstellung von rotem Phosphor . . . . .	348
155. Verbrennung von Phosphor unter Wasser . . . . .	349
156. Phosphorhaltiger Wasserstoff brennt mit smaragdgrüner Flamme (Dusart's Nachweis des Phosphors) . . . . .	350
157. Apparat von Grabowsky zur Darstellung von Phosphorpent- oxyd . . . . .	351
158. Darstellung von Phosphorhexoxyd . . . . .	352
159. u. 160. Darstellung von Unterphosphorsäure . . . . .	352
161. Darstellung von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoffgase . . .	353
162. Arsenmetall aus weissem Arsenik mit Kohle . . . . .	359
163. Marsh'scher Apparat zum Arsennachweis . . . . .	365
164. Arsennachweis nach Fresenius und Babo . . . . .	365
165. Reduktionsröhre zum Arsennachweis . . . . .	366
166. Ausmittlung des Arsens nach Fyfe-Schneider . . . . .	366
167. u. 168. Bordiamanten . . . . .	376
169. Darstellung der Borsäure aus Fumarolen . . . . .	378
170. Analyse von Diamant und Graphit nach Dumas und Stas . . .	384
171. bis 175. Natürliche Diamantkrystalle . . . . .	385
176. Verhalten des Kohlendioxyds bei der Kompression . . . . .	395
177. Schema einer Kühlmaschine . . . . .	400
178. Bestimmung von Kohlendioxyd nach Fresenius und Will . . .	402
179. u. 180. Acetylenentwickler nach Bucher . . . . .	413
181. Durchschnitt einer Kerzenflamme . . . . .	419
182. u. 183. Spektroskop . . . . .	421
184. Photometer von Rumford . . . . .	423
185. Papierscheibe zum Photometer von Bunsen . . . . .	423
186. Photometer mit Prismenwürfel . . . . .	424
187. Amylacetatlampe . . . . .	424
188. u. 189. Davy'sche Sicherheitslampe . . . . .	427
190. Eine Flamme wird durch ein Drahtgewebe aufgehalten . . . . .	427
191. Die Flamme schlägt durch ein Drahtnetz nicht zurück . . . . .	428
192. Dessauer Brenner . . . . .	428
193. Verbrennungsofen . . . . .	428
194. Großer Gasbrenner zur Kesselheizung oder zum Abdampfen be- deutender Flüssigkeitsmengen . . . . .	429
195. Gasofen für gelinde Erhitzung . . . . .	429
196. Volhard's Röhrenofen zum Erhitzen auf konstante Temperatur .	430
197. Lötrohr . . . . .	431
198. Veränderung einer Spiritusflamme durch das Lötrohr . . . . .	431
199. Perrot'scher Ofen für Temperaturen bis 1200° . . . . .	431
200. Versuchsschmelzofen für elektrischen Betrieb . . . . .	432
201. Burgemeister's Gaserzeuger aus Luft mit Petroleumäther . . .	433
202. Automatischer Acetyलगasentwickler . . . . .	434
203. Siemens'sche Generatorgasfeuerung . . . . .	436
204. Apparat zur Darstellung von Phosgen . . . . .	447
205. Stativ für Flaschen mit flüssigem Kohlendioxyd . . . . .	448
206. Stempel zum Pressen von festem Kohlendioxyd . . . . .	449
207. Form zum Pressen von festem Kohlendioxyd . . . . .	449
208. Rahmen von Holz als Unterlage zum Herausdrücken der Scheiben von festem Kohlendioxyd . . . . .	450

209.	Flache Schale aus festem Kohlendioxyd, gefüllt mit Quecksilberkrystallen . . . . .	450
210.	Kohlendioxyd ist schwerer als Luft . . . . .	451
211.	Umgießen von Kohlendioxyd . . . . .	451
212.	Absorption des Kohlendioxyds durch Wasser oder Kalilauge . . .	452
213.	Kohlenstoff aus Kohlendioxyd . . . . .	453
214. bis 216.	Schwalbenschwanzbrenner . . . . .	454
217. bis 219.	Zweilochbrenner für Acetylen . . . . .	455
220. u. 221.	Argandbrenner . . . . .	456
222.	Die Wasserstoffflamme wird durch Benzoldampf leuchtend . . . .	456
223.	Wasserstoffgas brennt abwechselnd mit leuchtender und nichtleuchtender Flamme . . . . .	457
224.	Gaskarburirung . . . . .	457
225.	Die Mitte einer grossen Gasflamme besitzt niedrigere Temperatur . .	458
226. bis 228.	Quarzkryrstalle . . . . .	462
229. bis 231.	Tridymitkryrstalle . . . . .	462
232.	Dialysator . . . . .	463
233.	Selbstentzündliches Siliciumwasserstoffgas . . . . .	470
234.	Zersetzung von Fluorsilicium durch Wasser . . . . .	471
235.	Salpeterkryrstall . . . . .	485
236.	Kaliumsulfatkryrstall . . . . .	487
237.	Dissociation des Salmiaks . . . . .	500
238.	Würfelsalpeter . . . . .	507
239.	Glaubersalz . . . . .	508
240.	Sulfatofen . . . . .	508
241.	Natriumthiosulfat . . . . .	509
242.	Boraxkryrstall . . . . .	512
243.	Sodakryrstall . . . . .	513
244.	Trona . . . . .	513
245. bis 247.	Schwerspat . . . . .	522
248.	Gypszwilling . . . . .	528
249.	Flussspat . . . . .	531
250.	Apatit . . . . .	533
251. u. 252.	Wertbestimmung von Carbiden nach Erdmann und v. Unruh . . . . .	533 u. 534
253.	Kalkspatkryrstall . . . . .	535
254.	Spaltstück aus Kalkspat . . . . .	535
255.	Aragonitkryrstall . . . . .	535
256.	Offener Glashafen . . . . .	537
257. u. 258.	Geschlossene Glashäfen . . . . .	537
259.	Schlesischer Zinkofen . . . . .	547
260.	Zinkvitriol . . . . .	548
261.	Reinigung von Quecksilber . . . . .	551
262.	Aluminiumdarstellung (Aufriß) . . . . .	560
263.	Aluminiumdarstellung (Grundriß) . . . . .	561
264.	Prüfung des Cements auf Zugfestigkeit . . . . .	573
265.	Ätzfiguren auf geschliffenem Meteoreisen . . . . .	587
266.	Hochofen . . . . .	591
267.	Bessemerbirne . . . . .	592
268.	Siemens-Martin-Prozess im Regenerativofen . . . . .	593
269 bis 271.	Eisenvitriol . . . . .	600
272.	Gelbes Blutlaugensalz . . . . .	606
273.	Rotes Blutlaugensalz . . . . .	606
274.	Wertbestimmung des Braunsteins . . . . .	617

Die in der vorliegenden Arbeit enthaltenen  
 Untersuchungen sind theilweise aus dem  
 Jahre 1874, theilweise aus dem Jahre 1875  
 entnommen. Die in der vorliegenden Arbeit  
 enthaltenen Untersuchungen sind theilweise  
 aus dem Jahre 1874, theilweise aus dem  
 Jahre 1875 entnommen.

## Verzeichnis der in dem Lehrbuche enthaltenen Tabellen.

1. Tabelle der in der vorliegenden Arbeit enthaltenen Untersuchungen	12
2. Tabelle der in der vorliegenden Arbeit enthaltenen Untersuchungen	14
3. Tabelle der in der vorliegenden Arbeit enthaltenen Untersuchungen	14
4. Tabelle der in der vorliegenden Arbeit enthaltenen Untersuchungen	25
5. Tabelle der in der vorliegenden Arbeit enthaltenen Untersuchungen	31
6. Tabelle der in der vorliegenden Arbeit enthaltenen Untersuchungen	36
7. Tabelle der in der vorliegenden Arbeit enthaltenen Untersuchungen	39
8. Tabelle der in der vorliegenden Arbeit enthaltenen Untersuchungen	39
9. Tabelle der in der vorliegenden Arbeit enthaltenen Untersuchungen	40
10. Tabelle der in der vorliegenden Arbeit enthaltenen Untersuchungen	40
11. Tabelle der in der vorliegenden Arbeit enthaltenen Untersuchungen	41
12. Tabelle der in der vorliegenden Arbeit enthaltenen Untersuchungen	50
13. Tabelle der in der vorliegenden Arbeit enthaltenen Untersuchungen	52
14. Tabelle der in der vorliegenden Arbeit enthaltenen Untersuchungen	61
15. Tabelle der in der vorliegenden Arbeit enthaltenen Untersuchungen	67
16. Tabelle der in der vorliegenden Arbeit enthaltenen Untersuchungen	69
17. Tabelle der in der vorliegenden Arbeit enthaltenen Untersuchungen	69
18. Tabelle der in der vorliegenden Arbeit enthaltenen Untersuchungen	76
19. Tabelle der in der vorliegenden Arbeit enthaltenen Untersuchungen	77
20. Tabelle der in der vorliegenden Arbeit enthaltenen Untersuchungen	78
21. Tabelle der in der vorliegenden Arbeit enthaltenen Untersuchungen	88
22. Tabelle der in der vorliegenden Arbeit enthaltenen Untersuchungen	105
23. Tabelle der in der vorliegenden Arbeit enthaltenen Untersuchungen	107
24. Tabelle der in der vorliegenden Arbeit enthaltenen Untersuchungen	112
25. Tabelle der in der vorliegenden Arbeit enthaltenen Untersuchungen	114
26. Tabelle der in der vorliegenden Arbeit enthaltenen Untersuchungen	118
27. Tabelle der in der vorliegenden Arbeit enthaltenen Untersuchungen	129



	Seite
28. Spezifisches Gewicht des Wassers bei verschiedenen Temperaturen	130
29. Spezifisches Gewicht und Gehalt der Salpetersäure bei 15° . . . . .	159
30. Zusammensetzung des Stickstoffperoxyds bei verschiedenen Tempe- raturen . . . . .	172
31. Beziehung der Temperatur des Ammoniaks zu seiner Verdunstungs- kälte . . . . .	196
32. Spezifisches Gewicht wässriger Ammoniaklösungen bei 14° . . . . .	197
33. Spektrallinien der Edelgase . . . . .	211
34. Bestandteile der atmosphärischen Luft . . . . .	221
35. Druck, Gasvolumen und Verdunstungskälte des Schwefeldioxyds . .	242
36. Spezifische Gewichte verdünnter Schwefelsäuren . . . . .	250
37. Spezifische Gewichte höchst konzentrierter Schwefelsäuren . . . . .	251
38. Flüssiges Chlor, Druck- und Temperaturtabelle . . . . .	271
39. Physikalische Eigenschaften des Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffs	312
40. Spezifische Gewichte verdünnter Phosphorsäuren bei 15° . . . . .	334
41. Spezifische Wärme des Diamanten . . . . .	391
42. Flüssiges und gasförmiges Kohlendioxyd, verschiedene Daten . . .	396
43. Amylacetat als Normallicht . . . . .	425
44. Acetylen als Normallicht . . . . .	425
45. Preise der Leuchtmaterialien . . . . .	426
46. Heizwerte von Brennmaterialien pro cbm und kg . . . . .	437
47. Substitutionsprodukte des Methans . . . . .	445
48. Atomwärmen der Elemente der Kohlenstoffgruppe . . . . .	473
49. Siedepunkte und spezifische Gewichte der Chlorverbindungen des Kohlenstoffs, Siliciums, Germaniums und Zinns . . . . .	474
50. Spektrallinien der Alkalimetalle, Wellenlängen . . . . .	478
51. Fraunhofer'sche Linien im Sonnenspektrum, Wellenlängen . . .	479
52. Gesamtproduktion der deutschen Kaliwerke . . . . .	480
53. Produkte der chemischen Kaliindustrie . . . . .	481
54. Wässrige Kalilauge, spezifisches Gewicht bei 15° . . . . .	483
55. Spezifische Gewichte und Schmelzpunkte der Halogenverbindungen des Rubidiums . . . . .	495
56. Spezifische Gewichte der Lösungen von Ammoniumsulfat und von Chlorammonium bei 15° . . . . .	499
57. Spezifische Gewichte der Lösungen von gewöhnlichem Ammonium- karbonat bei 15° . . . . .	501
58. Spezifisches Gewicht von Natronlaugen bei 15° . . . . .	505
59. Spezifische Gewichte der Lösungen von Natriumkarbonat bei 15° .	514
60. Gehalt der Kalkmilch an Ätzkalk . . . . .	527
61. Dissociationsspannung des Calciumkarbonats . . . . .	535
62. Wellenlängen der Spektrallinien der Erdalkalimetalle . . . . .	539
63. Spezifisches Gewicht von Chlorzinklösungen . . . . .	549
64. Preise des Aluminiums . . . . .	563
65. Löslichkeit und Schmelzpunkte der Alaune . . . . .	568
66. Zusammensetzung von Portlandcement . . . . .	573
67. Produktion von Eisen . . . . .	594
68. Spezifisches Gewicht von Ferrisulfatlösungen . . . . .	601
69. Spezifisches Gewicht von Eisenchloridlösungen . . . . .	602
70. Löslichkeit der Doppelsalze von Platinchlorid und Kobaltinitrit mit K, Rb und Cs . . . . .	613
71. Flüchtigkeit von Kupfer, Gold und Mangan . . . . .	615
72. Spezifisches Gewicht von Kaliumchromatlösungen . . . . .	625
73. Spezifisches Gewicht von Kaliumdichromatlösungen . . . . .	625
74. Spezifisches Gewicht von Natriumdichromatlösungen . . . . .	627

	Seite
275. Weldonapparat (Grundriss) . . . . .	618
276. Weldonapparat (Aufriß) . . . . .	619
277. Zinnstein . . . . .	640
278. Darstellung von wasserfreiem Zinnchlorid . . . . .	642
279. Silbersalpeter . . . . .	662
280. Kupfervitriol . . . . .	673
281. Bearbeitung goldführender Schichten mit starken Wasserstrahlen .	681
282. Platinerzklumpen von 6,9 kg Gewicht, gefunden in Nischni-Tagil 1894	688
283 u. 284. Davy's Glühlampe . . . . .	691
285. Beladung von Palladium mit Wasserstoff nach Wöhler . . . . .	700
286. Kurve der Atomvolumina . . . . .	709
287. Apparat zur Telephonanalyse . . . . .	717

## Übersicht über die in dem Lehrbuche enthaltenen Tabellen.

1. Volumgewichte verschiedener Körper . . . . .	12
2. Einige spezifische Gewichte, welche der direkten Bestimmung nicht zugänglich sind . . . . .	18
3. Graphische Darstellung der spezifischen Gewichte in Größenordnungen	19
4. Kritische Werte von Gasen und Dämpfen . . . . .	25
5. Schmelztemperaturen von Metallen und Legirungen zur Temperaturbestimmung . . . . .	31
6. Gewichte und andere Konstanten einiger Gasmoleküle (nach Maxwell)	36
7. Molekulargewichte von Metallen nach der Schmelzpunktmethode ermittelt . . . . .	39
8. Molekulargewichte der im Gaszustande bekannten Metalle aus der Dampfdichte . . . . .	39
9. Molekulargewichte permanenter Gase aus der spezifischen Wärme .	40
10. Molekulargewichte von Metallen aus der spezifischen Wärme . . .	40
11. Verhältnis der beiden spezifischen Wärmen für einige Gase . . . .	41
12. Atomgewichte der Elemente, nach dem Alphabet geordnet . . . .	50
13. Chemische Elemente, Verbreitung auf der Erdkruste . . . . .	52
14. Atomgewichte der Elemente, nach der GröÙe geordnet . . . . .	61
15. Tension des Wasserdampfes von 0° bis 25° . . . . .	67
16. Konstanten der Gefrierpunktserniedrigung . . . . .	69
17. Konstanten der Siedepunktserhöhung . . . . .	69
18. Metalloide . . . . .	76
19. Metalloide, nach der Wertigkeit eingeteilt . . . . .	77
20. Metalloide, nach ihren Eigenschaften geordnet . . . . .	78
21. Atomgewichtsbestimmungen des Sauerstoffs . . . . .	88
22. Relative Häufigkeit der Grundstoffe . . . . .	105
23. Bestimmungen des Gewichts von 1 Liter Wasserstoff . . . . .	107
24. Spezifisches Gewicht des Wasserstoffmetalles im Vergleich zu denen der Alkalimetalle . . . . .	112
25. Spektre der Hauptgase, Wellenlängen . . . . .	114
26. Tension des Wasserdampfes von - 20° bis + 200° . . . . .	128
27. Temperaturen des Wassers bei einem Drucke von 1 bis 20 Atmosphären . . . . .	129

	Seite
28. Spezifisches Gewicht des Wassers bei verschiedenen Temperaturen	130
29. Spezifisches Gewicht und Gehalt der Salpetersäure bei 15° . . . .	159
30. Zusammensetzung des Stickstoffperoxyds bei verschiedenen Temperaturen . . . . .	172
31. Beziehung der Temperatur des Ammoniaks zu seiner Verdunstungskälte . . . . .	196
32. Spezifisches Gewicht wässriger Ammoniaklösungen bei 14° . . . .	197
33. Spektrallinien der Edelgase . . . . .	211
34. Bestandteile der atmosphärischen Luft . . . . .	221
35. Druck, Gasvolumen und Verdunstungskälte des Schwefeldioxyds . .	242
36. Spezifische Gewichte verdünnter Schwefelsäuren . . . . .	250
37. Spezifische Gewichte höchst konzentrierter Schwefelsäuren . . . .	251
38. Flüssiges Chlor, Druck- und Temperaturtabelle . . . . .	271
39. Physikalische Eigenschaften des Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffs	312
40. Spezifische Gewichte verdünnter Phosphorsäuren bei 15° . . . . .	334
41. Spezifische Wärme des Diamanten . . . . .	391
42. Flüssiges und gasförmiges Kohlendioxyd, verschiedene Daten . . .	396
43. Amylacetat als Normallicht . . . . .	425
44. Acetylen als Normallicht . . . . .	425
45. Preise der Leuchtmaterialien . . . . .	426
46. Heizwerte von Brennmaterialien pro cbm und kg . . . . .	437
47. Substitutionsprodukte des Methans . . . . .	445
48. Atomwärmen der Elemente der Kohlenstoffgruppe . . . . .	473
49. Siedepunkte und spezifische Gewichte der Chlorverbindungen des Kohlenstoffs, Siliciums, Germaniums und Zinns . . . . .	474
50. Spektrallinien der Alkalimetalle, Wellenlängen . . . . .	478
51. Fraunhofer'sche Linien im Sonnenspektrum, Wellenlängen . . .	479
52. Gesamtproduktion der deutschen Kaliwerke . . . . .	480
53. Produkte der chemischen Kaliindustrie . . . . .	481
54. Wässrige Kalilauge, spezifisches Gewicht bei 15° . . . . .	483
55. Spezifische Gewichte und Schmelzpunkte der Halogenverbindungen des Rubidiums . . . . .	495
56. Spezifische Gewichte der Lösungen von Ammoniumsulfat und von Chlorammonium bei 15° . . . . .	499
57. Spezifische Gewichte der Lösungen von gewöhnlichem Ammoniumkarbonat bei 15° . . . . .	501
58. Spezifisches Gewicht von Natronlaugen bei 15° . . . . .	505
59. Spezifische Gewichte der Lösungen von Natriumkarbonat bei 15° .	514
60. Gehalt der Kalkmilch an Ätzkalk . . . . .	527
61. Dissociationsspannung des Calciumkarbonats . . . . .	535
62. Wellenlängen der Spektrallinien der Erdalkalimetalle . . . . .	539
63. Spezifisches Gewicht von Chlorzinklösungen . . . . .	549
64. Preise des Aluminiums . . . . .	563
65. Löslichkeit und Schmelzpunkte der Alaune . . . . .	568
66. Zusammensetzung von Portlandcement . . . . .	573
67. Produktion von Eisen . . . . .	594
68. Spezifisches Gewicht von Ferrisulfatlösungen . . . . .	601
69. Spezifisches Gewicht von Eisenchloridlösungen . . . . .	602
70. Löslichkeit der Doppelsalze von Platinchlorid und Kobaltinitrit mit K, Rb und Cs . . . . .	613
71. Flüchtigkeit von Kupfer, Gold und Mangan . . . . .	615
72. Spezifisches Gewicht von Kaliumchromatlösungen . . . . .	625
73. Spezifisches Gewicht von Kaliumdichromatlösungen . . . . .	625
74. Spezifisches Gewicht von Natriumdichromatlösungen . . . . .	627

	Seite
75. Spezifisches Gewicht von Zinnchlorürlösungen . . . . .	641
76. Wärmeleitungsvermögen einiger Metalle . . . . .	669
77. Spezifisches Gewicht von Kupfersulfatlösungen . . . . .	673
78. Spezifisches Gewicht von Kupferchloridlösungen . . . . .	675
79. Jährliche Ausbeute an Gold in Tonnen . . . . .	683
80. Weltproduktion an Gold und Silber in jährlichem Durchschnitt . .	683
81. Verbrauch an Gold für Münzen und Industriezwecke . . . . .	685
82. Atomgewichtsbestimmungen des Tellurs . . . . .	704
83. Natürliches System der Grundstoffe . . . . .	707
84. Atomgewichtsdifferenzen, Atomvolumina, elektrische Leitfähigkeit der Edelmetalle . . . . .	710
85. Leitfähigkeit einiger Metalle für Wärme und Elektrizität . . . . .	712
86. Zunahme des Leitungswiderstandes einiger Metalle und Gemische beim Erwärmen . . . . .	712
87. Elektrischer Widerstand eines Kohlenstabes bei verschiedenen Tempe- raturen . . . . .	713

## Tafeln.

### A) Spektraltafeln (eingeheftet):

I. Spektra der Hauptgase . . . . .	114
II. Spektra der Edelgase . . . . .	212
III. Spektra der Alkalien . . . . .	478
IV. Spektra der Erdalkalien . . . . .	538

### B) Beilagen (lose im vorderen Umschlag):

I. Chemische Rechentafel.	
II. Größenordnungen der in der Natur vorkommenden Entfernungen und Geschwindigkeiten.	
III. Spiraltafel des periodischen Gesetzes.	

## Erster Teil.

### Einleitung in die Chemie.

---

#### Notwendige Vorkenntnisse über Zahl, Maß und Gewicht.

Die Chemie ist ein Teil der exakten Naturwissenschaften, welche die Mathematik zur gemeinsamen Grundlage haben. Diese Naturwissenschaften sind dadurch gekennzeichnet, daß sich ihre Beobachtungen in Zahlen ausdrücken lassen. Das Streben der Wissenschaft geht dahin, diese Zahlen mit möglichst großer Genauigkeit zu ermitteln, aber ein absolut genauer Wert kann in dem Bereiche dieser Wissenschaften niemals erlangt werden. Jede Beobachtung, welche sich durch Zahlen ausdrücken läßt, ist naturgemäß mit einem gewissen Fehler behaftet.

Beschränkte  
Genauigkeit  
naturwis-  
senschaft-  
licher Beob-  
achtungen.

So können z. B. Zeiten auf 0,5 Sekunden, Längen auf 0,2 Millimeter, Gewichte auf 0,2 Milligramm, Temperaturen (wenn sie nicht sehr niedrig oder sehr hoch sind) auf 0,1 Grad genau ohne besondere Mühe bestimmt werden. Es giebt jedoch besondere Vorrichtungen, mit denen sich noch größere Genauigkeit erreichen läßt (Chronometer, Mikroskope, Nonien, Vakuumwagen).

Stellt man dieselbe Beobachtung mehrmals an, so erhält man Zahlen, welche bei sorgfältiger Arbeit einander sehr ähnlich sind, aber doch nicht vollständig übereinstimmen. Hat man eine größere Reihe von solchen Beobachtungen ausgeführt, so läßt sich aus den Abweichungen, welche die erhaltenen Zahlen unter einander aufweisen, der Grad der Genauigkeit der Beobachtungen beurteilen.

Mittel-  
werte.

Aus den mehr oder weniger übereinstimmenden Einzelwerten können wir aber auch einen Wert berechnen, der größeres Zutrauen verdient als irgend eine einzelne Messung. Wir nehmen zu diesem Zwecke das arithmetische Mittel aller erhaltenen Zahlenwerte, indem wir sie zusammenzählen und die Summe durch die Anzahl der Einzelbestimmungen teilen.

Wahr-  
scheinlicher  
Fehler.

Eine besondere Rechnungsart, die Methode der kleinsten Quadrate, gestattet, auch den wahrscheinlichen Fehler eines solchen Mittelwertes zu berechnen. Sind nämlich  $n$  Bestimmungen ausgeführt, und sind  $\delta_1, \delta_2, \delta_3 \dots \delta_n$  die Abweichungen der einzelnen Bestimmungen von dem Mittelwerte, so ist der wahrscheinliche Fehler des Mittelwertes:

$$F = \pm 0,6745 \sqrt{\frac{\delta_1^2 + \delta_2^2 + \dots + \delta_n^2}{n(n-1)}}.$$

Dekadisches  
Zahlen-  
system.

Für naturwissenschaftliche Rechnungen bedient man sich im allgemeinen des arabischen oder dekadischen Zahlensystems. Nur bei sehr großen und bei sehr kleinen Zahlen wird dieses System unbequem; man benutzt daher in solchen Fällen besondere Abkürzungen.

Potenzen  
von 10.

Für große Zahlen benutzt man das System der Potenzen von 10, die so geschrieben werden, daß rechts oben von einer 10 in kleiner Schrift angegeben wird, wie oft eine 1 mit 10 multipliziert werden soll:

$$\begin{array}{lll} 10^0 = 1 & = & 1 \\ 10^1 = 1 \cdot 10 & = & 10 \\ 10^2 = 1 \cdot 10 \cdot 10 & = & 100 \\ 10^3 = 1 \cdot 10 \cdot 10 \cdot 10 & = & 1\,000 \\ 10^4 = 1 \cdot 10 \cdot 10 \cdot 10 \cdot 10 & = & 10\,000 \\ 10^5 = 1 \cdot 10 \cdot 10 \cdot 10 \cdot 10 \cdot 10 & = & 100\,000 \\ 10^6 = 1 \cdot 10 \cdot 10 \cdot 10 \cdot 10 \cdot 10 \cdot 10 & = & 1\,000\,000. \end{array}$$

$10^n$  wird also in arabischen Ziffern durch eine Eins mit  $n$  Nullen wiedergegeben. Bei der Potenz  $10^n$  heißt  $n$  der Exponent von 10.

Negative  
Expo-  
nenten.

Für kleine Zahlen gebraucht man die Potenzen von 10 mit negativem Exponenten, welche sich auch durch Decimalbrüche ausdrücken lassen:

$$\begin{array}{lll} 10^0 = 1 & = & 1,0 \\ 10^{-1} = \frac{1}{10} & = & 0,1 \\ 10^{-2} = \frac{1}{10 \cdot 10} & = \frac{1}{100} & = 0,01 \\ 10^{-3} = \frac{1}{10 \cdot 10 \cdot 10} & = \frac{1}{1000} & = 0,001 \\ 10^{-6} = \frac{1}{10 \cdot 10 \cdot 10 \cdot 10 \cdot 10 \cdot 10} & = \frac{1}{1\,000\,000} & = 0,000\,001. \end{array}$$

Logarith-  
men.

$10^{-n}$  schreibt man also als Decimalbruch so, daß man vor eine Eins  $n$  Nullen setzt und hinter die erste Null ein Komma.

Setzt man in dem Ausdrucke  $10^n$  für  $n$  die ganze Reihe der negativen und positiven ganzen und gebrochenen Zahlen, so ändert sich die Größe  $10^n$  derart, daß man die ganze Reihe der positiven Zahlen von den kleinsten Brüchen bis zu den größten Zahlen erhält. Man nennt dann den Exponenten  $n$  den Logarithmus der Zahl  $10^n$ ;  $10^n$  wird der Antilogarithmus oder Numerus von  $n$  genannt. Die Logarithmen sind Zahlen, welche die Eigentümlichkeit besitzen, daß das Addiren der Logarithmen dem Multiplizieren ihrer Antilogarithmen entspricht und ebenso das Subtrahiren der Logarithmen von einander dem Dividiren ihrer Antilogarithmen durch einander. Aus diesem

Grunde dient eine Logarithmentafel wesentlich zur Vereinfachung der elementaren Rechnung. Für chemische Rechnungen genügt eine vierstellige Logarithmentafel, wie sie in Beilage I mit den nötigen Erläuterungen, den Atomgewichten und häufigsten Konstanten diesem Lehrbuche als „Chemische Rechentafel“ beigegeben ist. Man unterscheidet bei den Logarithmen Mantisse und Kennziffer (Charakteristik); letztere, die Zahl vor dem Komma, wird in den Tafeln gewöhnlich als selbstverständlich fortgelassen. Die Logarithmentafeln enthalten also nur die Mantissen, d. h. die Stellen hinter dem Komma.

Aus dem eben erläuterten System der Potenzen folgt ohne weiteres, daß z. B. dem Logarithmus von 11,92 (Atomgewicht des Kohlenstoffs) die Kennziffer 1, dem Logarithmus der Zahl 119,2 (zehnfaches Atomgewicht des Kohlenstoffs) dagegen die Kennziffer 2 zukommt. Die Mantisse, welche für die logarithmische Rechnung allein in Betracht kommt, ist in beiden Fällen die gleiche, nämlich 0763. Wollen wir den Logarithmus beider Zahlen vollständig angeben, so ist er für das Atomgewicht des Kohlenstoffs 1,0763 und für das zehnfache Atomgewicht des Kohlenstoffs 2,0763.

Die von uns benutzten Logarithmen heißen Brigg'sche oder dekadische Logarithmen, im Gegensatz zu den natürlichen Logarithmen, welche sich nicht von der Basis 10 als Exponenten ableiten, sondern von einer Zahl  $e = 2,7183$ . Man erhält den natürlichen Logarithmus einer beliebigen Zahl  $a$ , indem man den dekadischen Logarithmus mit 2,3026 multipliziert:

Natürliche  
Logarithmen.

$$\log_{\text{nat}} a = 2,3026 \cdot \log a.$$

### Das metrische Maßsystem.

Gegenwärtig haben alle Kulturländer den Meter (vom griechischen  $\mu\epsilon\tau\rho\nu$ , *metron*, das Maß) als Längeneinheit angenommen, welcher gegen Ende des achtzehnten Jahrhunderts in Frankreich als Normalmaß aufgestellt und seit Gründung des Reiches auch in Deutschland das gesetzliche und allgemein übliche Längenmaß geworden ist.

Die Längen-  
maße.

Früher hatte jeder kleinere oder größere Staat sein besonderes Längenmaß; auch in demselben Lande wurden verschiedene Dinge mit verschiedenen Längenmaßen gemessen, z. B. Kleiderstoffe nach Ellen, Menschen nach Fuß oder Schuh, Grundstücke und Äcker nach Ruten. „Man kann sich kaum einer Übertreibung schuldig machen“, so klagte hierüber seiner Zeit August Wilhelm v. Hofmann, „wenn man von den Hemmnissen spricht, welche diese Maßverwirrung dem Sammeln und Vergleichen der von verschiedenen Nationen gewonnenen Erfahrungen oder verschiedene Länder betreffenden statistischen Nachrichten entgegenstellt. Die ernstesten Bestrebungen scheitern an dieser rein äußerlichen Schwierigkeit, und die wichtigsten Schlussfolgerungen unterbleiben, weil ihnen die hinreichend breite Grundlage des Thatsächlichen fehlt, auf welcher alle wahre Wissenschaft beruht.“

Der Meter [m] ist ein Naturmaß, das nicht, wie der Fuß, vom menschlichen Körper hergenommen ist, sondern von der weniger veränderlichen Größe unserer Erdkugel. Mißt man nämlich auf der Erdoberfläche 10 000 000 m (zehn Millionen Meter) ab, so hat man gerade ein Viertel des Erdumfanges zurückgelegt. Für große Strecken benutzt man auch 1000 m als besonderes Maß und nennt dieses Kilometer [km] (vom griechischen  $\chi\lambda\iota\omicron\iota$ , *chilioi*, tausend).

Der Kilo-  
meter.

10	km	=	10 000	m
1	"	=	1 000	"
0,1	"	=	100	"
0,01	"	=	10	"
0,001	"	=	1	"

Die Länge des Erdmeridians oder der Umfang eines größten Kreises der Erdkugel, welcher durch die beiden Pole geht, beträgt also 40 000 km, der Erdquadrant ist 10 000 km lang<sup>1)</sup>.

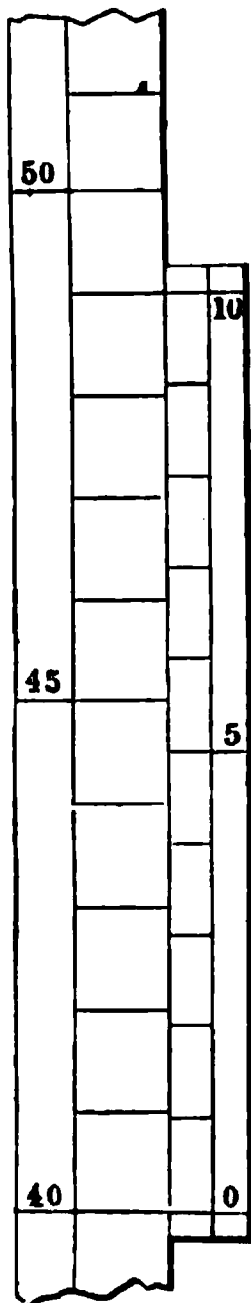
Kleine Längenmaße.

Für kleine Längen benutzt man als Maß den Centimeter [cm], den Millimeter [mm] (vom lateinischen *centum* 100, *mille* 1000) und das Mikron [ $\mu$ ] (griechisch *μικρόν*, *mikron*, das Kleine).

1	m	=	100	cm	=	1 000	mm	=	1 000 000	$\mu$
0,01	"	=	1	"	=	10	"	=	10 000	"
0,001	"	=	0,1	"	=	1	"	=	1 000	"
0,000 001	"	=	0,0001	"	=	0,001	"	=	1	"

Für die in der Physik und in der Chemie vorkommenden minimalen Entfernungen ist  $\mu$  mitunter ein noch immer zu großes Maß. Im folgenden wird daher, wo es sich um so kleine Größen handelt,  $\frac{1}{1000} \mu$  als  $m \mu$  bezeichnet werden<sup>2)</sup>.

Fig. 1.



Noniusablesung.

Für die genaue Bestimmung von Längenmaßen ist ein sehr beliebtes Hilfsmittel der Nonius (Fig. 1); ein an einer größeren Skala verschiebbarer kleiner Maßstab, welcher neun Skalenteile lang ist, aber in Zehntel eingeteilt ist. Auf unserer Figur liegt der Nullstrich des Nonius gerade in der Verlängerung des Teilstriches 40 der Skala; wir lesen daher 40,0 ab. Denken wir uns nun

<sup>1)</sup> Obwohl seiner Zeit diese Messungen mit der größten damals erreichbaren astronomischen Genauigkeit ausgeführt wurden, so hat sich doch bei der späteren Nachprüfung ergeben, daß diese Genauigkeit keine absolute war. Wie jede unserer Beobachtungen, so war auch jene Messung des Erdquadranten mit einem Beobachtungsfehler behaftet. Man hat deswegen das einmal angenommene Metermaß nicht etwa verlassen bzw. korrigiert, sondern betrachtet den in Paris aufbewahrten, aus möglichst unveränderlichem Material (Platiniridium) angefertigten Meterstab, nach welchem die Meterstäbe der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt in Berlin und anderer offizieller Meßinstitute angefertigt und verglichen worden sind, als das Normalmaß, obwohl, mit diesem Maße gemessen, die Länge des Erdquadranten jetzt nicht zu 10 Millionen Metern, sondern von Listing zu 10 000 218 m ermittelt worden ist.

<sup>2)</sup> Man sieht ab und zu diese Größe als  $\mu \mu$  bezeichnet, während doch offenbar nach der Analogie von mm für ein tausendstel m, mg für ein tausendstel g, ein tausendstel  $\mu$  als  $m \mu$  bezeichnet werden muß. Da  $\mu$  ein millionstel Meter ist, könnte man sich unter  $\mu \mu$  offenbar nichts anderes denken als ein billionstel Meter. Für ein so kleines Maß ist aber bis jetzt kein Bedürfnis vorhanden.



aber den Nonius z. B. um einen halben Skalenteil nach oben verschoben, so wird Strich 5 des Nonius genau in der Verlängerung eines Skalenstriches (des 45sten) liegen, und wir lesen dann 40,5 ab. In ähnlicher Weise bedient man sich beim Ablesen auf Kreisteilungen zum Messen von Winkeln eines Kreisnonius.

Von den alten, noch hier und da gebrauchten Längenmaßen sei bemerkt, daß ein Fuß etwa  $\frac{1}{3}$  m, eine Elle  $\frac{2}{3}$  m, eine Meile  $7\frac{1}{2}$  km ist.

*Ausländische Längenmaße.*

Seemeile . . . . .	1855 m	Werst (russisch) . . . . .	1067 m
Meile (englisch) . . . .	1609 „	Arschin (russisch) . . . .	0,7112 „
Yard (englisch) . . . .	0,9144 „	Tschü (chinesisch) . . . .	0,3181 „

Die Einheit des Flächenmaßes ist der Quadratmeter [qm] oder 1 m im Geviert. Wenn wir nun den Quadratmeter mit dem Quadratkilometer [qkm] vergleichen, so ergibt sich die sehr wichtige Tatsache, daß diese Flächenmaße durchaus nicht in demselben Verhältnisse zu einander stehen wie die entsprechenden Längenmaße, wie aus folgenden Beispielen erhellt:

1 cm = 10 mm,	1 qcm = 100 qmm,
1 m = 100 cm,	1 qm = 10 000 qcm,
1 m = 1000 mm,	1 qm = 1 000 000 qmm,
1 km = 1000 m,	1 qkm = 1 000 000 qm.

Grundstücke mißt man auch nach Ar [a] und Hektar [ha] (vom griechischen ἑκατόν, *hekatón*, hundert).

1 a = 100 qm,	1 ha = 100 a = 10 000 qm,
1 qkm = 100 ha = 10 000 a = 1 000 000 qm.	

Die Einheit des Raumes ist der Kubikmeter oder Raummeter [cbm]. Von kleineren Raummaßen sind die gebräuchlichsten der Kubikdecimeter [cdm<sup>1)</sup>] und der Kubikcentimeter [ccm]. Wenn wir diese verschiedenen Raummaße mit einander vergleichen, so zeigt sich, daß sie unter einander nicht in demselben Verhältnisse stehen wie die entsprechenden Längenmaße [m, dm, cm], aber auch nicht in demselben Verhältnisse wie die entsprechenden Flächenmaße [qm, qdm, qcm]:

1 m = 10 dm = 100 cm,
1 qm = 100 qdm = 10 000 qcm,
1 cbm = 1000 cbdm = 1 000 000 ccm.

Ältere deutsche Raummaße sind: das Klafter (3,34 cbm), der Scheffel (55 Liter), die Metze (3,44 Liter), das Quart (1,145). In Rußland rechnet man nach Wedro (12,3 Liter), in England nach Gallonen (4,54 Liter) und nach Kubikyards (0,765 cbm).

Linien werden nur nach einer Richtung gemessen, nämlich nach ihrer Länge; Flächen nach zwei Richtungen, nämlich nach ihrer Länge und Breite; räumliche Größen nach drei Richtungen, nämlich nach

<sup>1)</sup> Der Rauminhalt eines Kubikdecimeters ist ein Liter (S. 10), ein Maß von 100 Litern bezeichnet man als Hektoliter [hl].

Länge, Breite und Höhe. Diese Richtungen nennt man Dimensionen. Eine Linie hat also eine Dimension, eine Fläche zwei Dimensionen, ein Körper drei Dimensionen. Diese Dimensionen gleichen vollständig den Potenzen; daher schreibt man z. B. statt qcm auch  $\text{cm}^2$ , statt ccm auch  $\text{cm}^3$ .

Rechnung  
mit mehr  
als drei  
Dimen-  
sionen.

Den Inhalt einer rechtwinklig begrenzten Fläche oder eines rechtwinklig begrenzten Raumes erhält man, indem man die Dimensionen mißt und mit einander multipliziert.

So ist z. B. der Flächeninhalt eines Blattes Papier von 15 cm Länge und 10 cm Breite gleich  $15 \cdot 10 = 150 \text{ qcm}$ . Der Inhalt eines Bausteines von 4 dm Länge, 3 dm Breite und 2 dm Höhe ist gleich  $4 \cdot 3 \cdot 2 = 24 \text{ cdm}$ .

Bei Rechnungen aus dem Gebiete der Physik und Chemie begegnen wir aber sehr häufig Ausdrücken von mehr als drei Dimensionen. Es hat damit keineswegs, wie der Laie oft annimmt, irgend welche mystische oder rätselhafte Bewandtnis, sondern es bedeutet weiter nichts, als daß der betreffende Ausdruck von mehr als drei veränderlichen Größen abhängig ist. Aufser Länge, Breite und Höhe kann als eine solche veränderliche Gröfse (als vierte Dimension) z. B. die Zeit, die Temperatur, der Druck, eine Geschwindigkeit u. a. m. eintreten.

Denken wir uns z. B. einen Metallstab, dessen Länge, Breite und Höhe seiner Zeit genau gemessen worden ist, so können wir den Raum, welchen dieser Stab unter bestimmten äusseren Bedingungen einnimmt, doch nicht genau angeben. Wir müssen zu diesem Zwecke auch noch die Temperatur des Stabes kennen.

Gewöhnlich werden bei physikalischen Überlegungen die Dimensionen auf Länge  $[L]$ , Zeit  $[T]$  und Masse  $[M]$  bezogen. So wird die Dimension einer Fläche als  $L^2$ , die eines Volumens als  $L^3$ , die einer Geschwindigkeit als  $LT^{-1}$ , die einer Beschleunigung als  $LT^{-2}$ , die einer Kraft als  $MLT^{-2}$ , die einer Arbeit als  $ML^2T^{-2}$  bezeichnet.

Funktionen.

Jeder mathematische Ausdruck, welcher von einer veränderlichen Gröfse abhängig ist, kann eine Funktion dieser Gröfse genannt werden.

So ist z. B. der Rauminhalt eines Bausteines eine Funktion seiner Länge, Breite und Höhe, also seiner drei Dimensionen. Sein Gewicht ist ausserdem noch eine Funktion des Materiales, aus welchem der Baustein besteht. Die Menge von Wasser, welche aus einem Rohre ausfließt, ist eine Funktion des Querschnittes, aber auch des Druckes und endlich noch eine Funktion der Zeit, während welcher man das Wasser fließen läßt. Die Geschwindigkeit, mit welcher ein Stein in einem bestimmten Augenblicke fällt, ist in erster Linie eine Funktion der Zeit, während welcher der Stein sich bereits im frei fallenden Zustande befindet; die Verzögerung jedoch, welche diese Geschwindigkeit durch den Luftwiderstand erleidet, ist eine Funktion von der Gestalt und der Schwere des fallenden Steines.

Differential-  
rechnung.

Ändert sich die variable Gröfse, von der eine Funktion abhängt, so ändert sich im allgemeinen auch die Funktion (abhängige Variable), sei es, daß sie gleichzeitig mit der unabhängigen Variablen wächst oder abnimmt, sei es, daß sie sich im entgegengesetzten Sinne verändert. Das Verhältnis dieser Änderungen zu bestimmen, ist Gegen-

stand der Differentialrechnung. Sie erreicht diesen Zweck, indem sie stets nur sehr kleine Änderungen der unabhängigen Variablen betrachtet und mit den entsprechenden ebenfalls sehr kleinen Änderungen ihrer Funktion vergleicht.

Der wesentliche Fortschritt der höheren Mathematik, welcher in der Einführung solcher beliebig kleiner Änderungen vorhandener Größen bestand, ist etwa gleichzeitig von Leibniz und von Newton gemacht worden. In der Mathematik pflegt diese Vorstellung als Limitenbegriff bezeichnet zu werden; man kennzeichnet die kleinen Änderungen variabler Größen durch das Vorsetzen des Buchstabens *d*. Der Limitenbegriff ist aber keineswegs auf das Gebiet der Mathematik beschränkt; auch die übrigen exakten Wissenschaften können ohne derartige Grenzvorstellungen nicht auskommen, die in der Physik zur Molekulartheorie, in der Chemie zur Atomlehre geführt haben. Auch Leibniz wurde durch die allgemeineren Betrachtungen seiner Monadenlehre zur Infinitesimalrechnung und zum Differentialbegriff geführt.

Das Rechnen mit solchen sehr kleinen Änderungen oder Differentialen gestaltet sich nun dadurch sehr einfach, daß man die Summen, Differenzen und Produkte dieser minimalen Größen unter Umständen vernachlässigen kann, während ihr Quotient, der Differentialquotient, einen endlichen Wert behält. Dieser heißt die abgeleitete Funktion oder die Ableitung. Die Ableitung einer linearen Funktion ist eine Konstante, aber von einer Funktion höheren Grades kann man noch eine zweite und dritte Ableitung ausrechnen, ehe man zu einer konstanten Größe gelangt. Ein sehr zutreffendes Bild von dem Wesen der Ableitung giebt das Gefälle eines Flusses, Weges, Bergabhanges u. a. m. Auch dieses Gefälle kann konstant sein, wenn nämlich das Flussbett oder der Abhang sich ganz gleichmäßig thalwärts senkt; in den meisten Fällen ist es aber noch eine veränderliche Größe, die an verschiedenen Stellen verschiedene Werte annimmt.

Ableitung.

Das Gefälle als volkstümlicher Ausdruck für Differentialquotient.

### Das metrische Gewichtssystem.

Die Einheit unseres Gewichtssystems ist das Gewicht eines Kubikcentimeters kalten Wassers (etwa ein Fingerhut voll Wasser), gemessen bei  $+4^{\circ}$ . Diese Gewichtseinheit nennt man Gramm [g], von *γράμμα* (*gramma*), einem altgriechischen kleinen Gewichte. Von größeren Gewichtseinheiten ist am gebräuchlichsten das Kilogramm [kg] oder das Gewicht eines Liters Wasser und die Tonne [t] oder das Gewicht eines Kubikmeters Wasser; seltener gebraucht man die Bezeichnungen Dekagramm (10 g) und Hektogramm (100 g).

Das Gramm als Gewichtseinheit.

1 Liter Wasser wiegt 1 kg.

$$1 \text{ t} = 1000 \text{ kg} = 1\,000\,000 \text{ g.}$$

Für kleinere Gewichte braucht man als Einheit das Milligramm (mg). Nebenbei muß man sich auch die Ausdrücke Decigramm (0,1 g) und Centigramm (0,01 g) merken.

$$1 \text{ mg} = 0,001 \text{ g} = 0,000\,001 \text{ kg,}$$

$$1 \text{ g} = 1000 \text{ mg,}$$

$$1 \text{ kg} = 1000 \text{ g} = 1\,000\,000 \text{ mg.}$$

Einige  
ältere und  
fremde Ge-  
wichte.

Von älteren Gewichten sind bei uns noch sehr gebräuchlich das Pfund und der Centner, weil sich beide dem Grammgewichtssysteme recht gut anschließen. Das deutsche Pfund hat gerade 500 g, ist also  $\frac{1}{2}$  kg. Der alte Centner hatte 100 Pfund, ist also gleich 50 kg.

$$\begin{aligned}\frac{1}{2} \text{ Pfund} &= 250 \text{ g} = 0,25 \text{ kg}, \\ \frac{1}{4} \text{ Pfund} &= 125 \text{ g} = 0,125 \text{ kg}, \\ 1 \text{ Centner} &= 50 \text{ kg} = 0,05 \text{ t}, \\ 20 \text{ Centner} &= 1000 \text{ kg} = 1 \text{ t}.\end{aligned}$$

Neuerdings rechnet man aber nicht mehr mit dem veralteten Centner, sondern lieber mit dem Metercentner oder Doppelcentner gleich 100 kg. Ein Metercentner hat also zwei alte Centner, und 10 Metercentner sind eine Tonne. Ganz veraltet ist auch das Lot gleich  $\frac{1}{32}$  Pfund oder etwa 17 g; dagegen braucht man für 10 g mitunter den Ausdruck Neulot. Das Grammsystem ist von der ganzen civilisirten Welt angenommen, zuletzt von Rußland im Jahre 1899. Die Engländer rechnen mitunter noch nach Pfund und Unzen: das englische (453,6 g) sowie das russische Pfund (409,5 g) sind kleiner als das deutsche. Ein russisches Pud gleich 40 russischen Pfunden ist 16,38 kg, ein russisches Solotnik (Goldgewicht) ist 4,265 g.

Vorzüge des  
metrischen  
Systems.

Die Hauptvorzüge des metrischen Systems sind folgende: Es ist ein rationelles System, da es von dem Längenmaße der Erde abgeleitet ist. Es entspricht dem Decimalsysteme; die Rechnungen damit werden daher außerordentlich einfach und bequem, da alles Rechnen mit gemeinen Brüchen wegfällt, und es steht in der innigsten und einfachsten Beziehung zum Maße überhaupt und insbesondere zu den Raummaßen (S. 5). Aus dem Maße (Volumen) einer Flüssigkeit können wir daher, wenn uns ihre Dichtigkeit (s. unten) bekannt ist, ohne alle Schwierigkeit ihr Gewicht mit aller Genauigkeit berechnen. Dasselbe gilt für die Gase; auch hier können wir, wenn uns ihre Dichtigkeit bekannt ist, aus ihrem Volumen unter bestimmten Temperatur- und Druckverhältnissen ihr Gewicht und umgekehrt sehr einfach ableiten.

Andererseits hat das metrische System vom Standpunkte eines absoluten Maßsystems auch seine Mängel: die Größe, von der der Meter abgeleitet ist, würde die Existenz unserer Erdkugel nicht überdauern und stellt insofern ein willkürliches Maß dar. Es hat daher auch nicht an Vorschlägen gefehlt, um zu einem allgemein gültigen Maße zu gelangen; ein solches läßt sich aus dem Gebiete der Optik hernehmen. Die Wellenlänge des Natriumlichtes läßt sich nicht nur mit irdischem Kochsalz ermitteln, sondern ist eine konstante Größe, die überall im Weltenraume, wo sich etwa Forscher befinden sollten, aus dem Spektrum der Sonne oder eines beliebigen Fixsternes bestimmt werden kann. Diese Größe beträgt, in metrischem Maße ausgedrückt:

$$\lambda = 590 \text{ m}\mu = 0,59 \mu = 0,000 59 \text{ mm} = 0,000 000 59 \text{ m}.$$

Sehr große Entfernungen mißt man auch mit einem der Optik entnommenen Maße, indem man den Weg, welchen das Licht in der Zeiteinheit zurücklegt, als Längeneinheit wählt. Es ist:

eine Lichtsekunde . . . . .	300 000 km,
eine Lichtminute . . . . .	18 Millionen km,
eine Lichtstunde . . . . .	1 080 Millionen km,
ein Lichttag . . . . .	25 920 Millionen km,
ein Lichtjahr . . . . .	$9,5 \cdot 10^{12}$ km.

Die Bedeutung dieser großen Maßeinheiten wird dem Verständnis näher gerückt, wenn man sich vergegenwärtigt, daß das Licht des Mondes in wenig mehr als einer Sekunde zu uns gelangt, der Mond also eine Lichtsekunde von der Erde abliegt, die Sonne acht Lichtminuten, der nächste Fixstern, der sogenannte Stern im Centauren, dagegen mehr als drei Lichtjahre (vergl. die graphische Darstellung der Größenordnungen in Beilage II).

Eine speciell chemische Gewichtseinheit ist das Gewicht eines Liters des leichtesten Gases, nämlich des Wasserstoffgases. Wägt man ein Liter Wasserstoffgas, also einen Kubikdecimeter, unter den Normalbedingungen der Temperatur und des Druckes (nämlich bei Null Grad und 760 mm Barometerstand), so erhält man die Zahl 0,09 g. Diese Zahl ist von grundlegender Bedeutung für die Berechnung der Gewichte bekannter Volumina nicht nur des Wasserstoffs, sondern auch aller anderen Gase, und man hat daher für dieses Gewicht, auf welches die Gewichte anderer Gase als Einheit bezogen werden, den Ausdruck Krith (von dem griechischen *κριθή*, *krithe*, welches ein Gerstenkorn und alsdann in abgeleiteter Bedeutung ein kleines Gewicht bezeichnet) einzuführen versucht. Der Name Krith hat sich nicht allgemein eingebürgert, aber gleichwohl ist das Gewicht eines Liters Wasserstoffgas: 0,09 g eine Zahl, welche man dem Gedächtnisse nicht sorgfältig genug einprägen kann, da sie die Grundlage für alle Rechnungen bilden wird, welche wir zur Ermittlung der Gewichtsverhältnisse gasförmiger Körper anstellen werden (vergl. Fig. 2, a. f. S.).

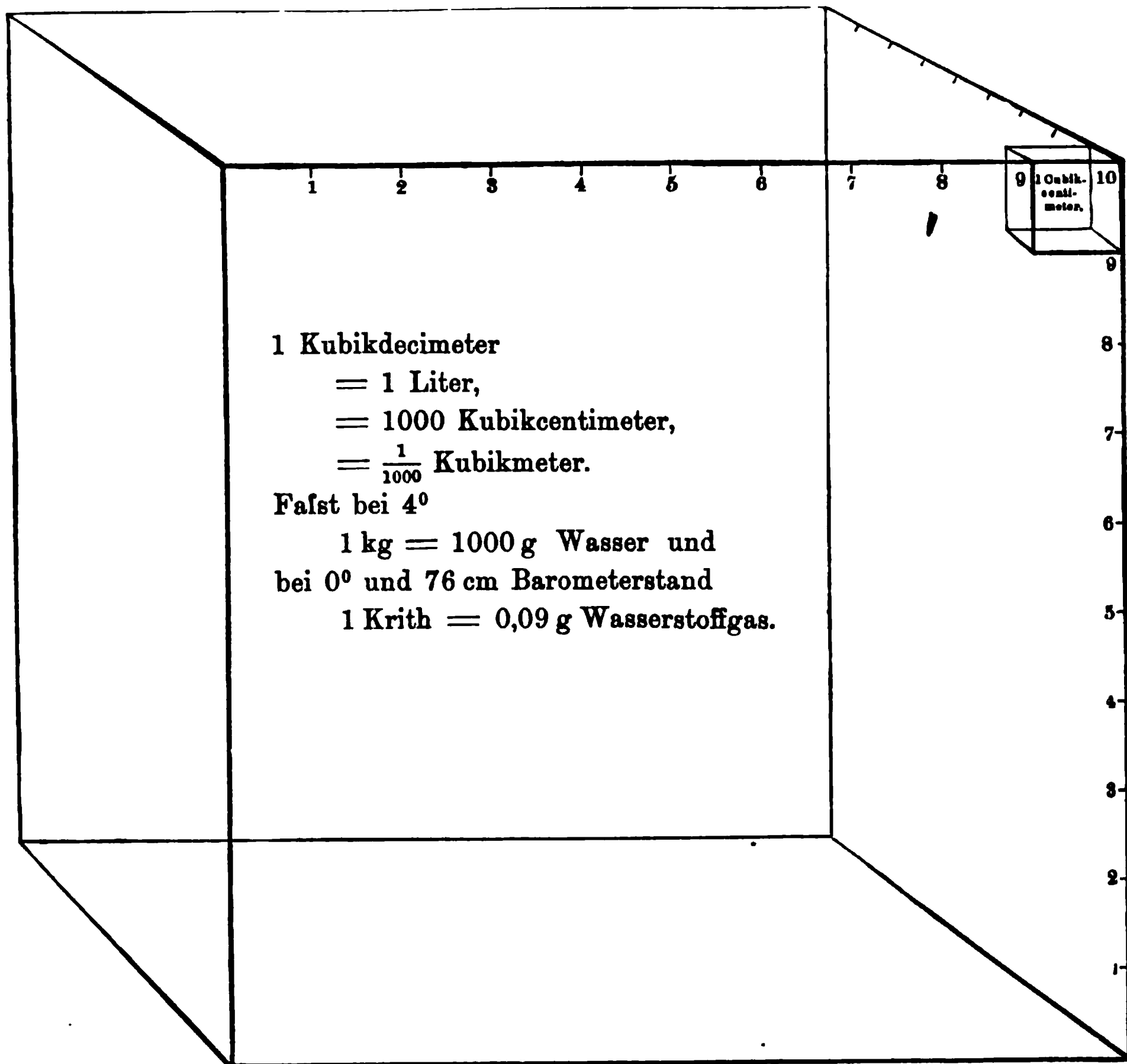
Das Krith  
als chemi-  
sche Ge-  
wichtsein-  
heit.

Das Gramm als Gewichtseinheit ist gleichzeitig auch unsere Masseneinheit, und gerade darin liegt seine Bedeutung für die Chemie. Der Physiker versteht nämlich unter dem Ausdruck Gewicht lediglich den Druck, welchen ein Körper in Folge der Anziehung der Erde auf seine Unterlage ausübt: eine Größe, welche nur mit Hülfe der Federwage gemessen werden kann, von der geographischen Lage des Beobachtungsortes abhängt und für alle chemischen Verhältnisse vollkommen gleichgültig ist. Die für chemische Beobachtungen übliche Wage, bei welcher auf zwei Wagschalen die Massen zweier verschiedener Körper mit einander verglichen werden, benutzt die Anziehungskraft der Erde lediglich als Hilfsmittel (Indikator), um zu erkennen, ob eine Masse die andere überwiegt; von der geographischen Ortslage ist sie gänzlich unabhängig und würde auch z. B. an der Oberfläche des Mondes, wo die Federwage erst bei sechsfacher Belastung den gleichen Ausschlag geben könnte, vielleicht an Empfindlichkeit etwas abnehmen, im Übrigen aber richtig funktionieren. Alle Bestimmungen, welche mit der chemischen Wage vorgenommen werden, müssen also, wenn wir uns des in der Physik üblichen Ausdruckes bedienen wollen, als Bestimmungen der Masse verschiedener Substanzen bezeichnet werden. Der Begriff der Masse ist dabei vollkommen unabhängig von der Größe der Erdanziehung. Man gewinnt

Masse und  
Gewicht als  
physika-  
lische Be-  
griffe.

am leichtesten eine elementare Vorstellung von dem Begriff der Masse, wenn man einen schweren Körper in der Hand wagerecht schnell hin

Fig. 2.



und her schwingt und auf die Größe der Kraft achtet, welche notwendig ist, um seiner Bewegung die entgegengesetzte Richtung zu geben.

In der Chemie nennt man das Gewicht, was in der Physik als Masse bezeichnet wird.

Durch den Umstand, daß die mit der allgemein üblichen Wage ausgeführten Bestimmungen von den Physikern nicht als Gewichtsbestimmungen bezeichnet werden, ist eine gewisse Verschiedenheit des Ausdrucks in den beiden verwandten Wissenschaften üblich geworden, die so häufig zu Mißverständnissen führt, daß schon der Anfänger gut daran thut, sie sich bei Zeiten einzuprägen. Im folgenden werden alle mit Hülfe der chemischen Wage ermittelten Konstanten, z. B. Atomgewichte, Molekulargewichte, Volumgewichte, in der bei chemischen Werken ganz allgemein üblichen Weise auch fernerhin als Gewichte bezeichnet werden, obwohl alle diese Daten mit dem

physikalischen Begriffe des „Gewichtes“ nichts zu thun haben, sondern, um in streng korrekter physikalischer Sprache zu reden, lediglich über die Masse der fraglichen Körper etwas aussagen.

Während 1 ccm Wasser 1 g wiegt, wiegt 1 ccm Quecksilber  $13\frac{1}{2}$  g. Diese außerordentlichen Verschiedenheiten in den Gewichten gleicher Masse (Volumina) verschiedener Substanzen sind von großer praktischer Bedeutung, wenn man, wie dies bei Flüssigkeiten sehr bequem ist, statt der Wage sich der Mefsgefäße bedient, also ein bestimmtes Quantum der Flüssigkeit nicht abwägt, sondern abmifst. Man hat dann zu berücksichtigen, daß bei Wasser und allen sehr verdünnten wässerigen Flüssigkeiten ein Liter immer ungefähr ein Kilogramm wiegt, daß aber bei anderen Flüssigkeiten die Literzahl noch mit einer Zahl (Faktor) multipliziert werden muß, um die Anzahl von Kilogrammen zu erhalten. Man nennt diese Faktoren specifische Gewichte oder Volumengewichte, im Gegensatz zu den absoluten Gewichten, welche wir durch die Wage direkt ermitteln. Bei wässerigen Flüssigkeiten unterscheiden sich die specifischen Gewichte meist nicht sehr viel von der Einheit; ein Liter Milch, Blut, Bier, Wein z. B. wird in seinem Gewichte niemals sehr erheblich von dem Gewichte eines Liters Wasser (1 kg) abweichen. Bei wesentlich vom Wasser verschiedenen Flüssigkeiten erreichen dagegen die specifischen Gewichte ganz andere Werte.

Specifische Gewichte.

Wenn wir uns zum Beispiel vier Gefäße von genau demselben Rauminhalte machen lassen, welche genau 100 g Wasser fassen, und wir füllen das eine derselben mit Wasser, ein anderes mit Weingeist, ein drittes mit Vitriolöl und das vierte mit Quecksilber, so haben wir nun gleiche Volumina dieser verschiedenen Flüssigkeiten. Bestimmen wir ihr Gewicht, so finden wir, daß das Wasser 100 g wiegt, der Weingeist aber nur 80, das Vitriolöl 185 und das Quecksilber 1350 g. Die Zahlen 100, 80, 185, 1350 drücken also die Gewichte gleicher Volumina Wasser, Weingeist, Vitriolöl und Quecksilber aus, und das Verhältnis dieser Zahlen wird sich nicht ändern, wenn von den vier gleichen Gefäßen jedes nur 1 g Wasser faßt. Es wird dann der Weingeist 0,8 g, das Vitriolöl 1,85 g und das Quecksilber 13,5 g wiegen. Mögen die gleichen Volumina betragen, was sie wollen, stets wird der Weingeist um  $\frac{8}{100}$  leichter sein als das Wasser, das Quecksilber aber 13,5 mal und das Vitriolöl  $\frac{185}{100}$  mal schwerer.

Unter Dichte der Körper verstehen wir das Verhältnis ihres Gewichtes zu ihrem Volumen. Ein Körper besitzt eine um so größere Dichtigkeit, je schwerer ein gewisses Volumen desselben ist. Ein Volumen Gold ist schwerer als ein gleiches Volumen Wasser; Gold ist also dichter als Wasser, oder, was dasselbe sagt, Gold ist schwerer als Wasser. Die Begriffe von Dichte, specifischem Gewicht und Volumengewicht fallen sonach praktisch zusammen.

Dichte und Volumengewicht.

Man ist übereingekommen, für alle starren und flüssigen Körper das Wasser = 1 zu setzen und anzugeben, wieviel mal schwerer oder leichter alle übrigen starren oder flüssigen Körper sind, wenn ein ihnen gleiches Volumen Wasser 1 wiegt. Wenn wir sonach sagen, das Volumengewicht des Quecksilbers sei 13,5, so heißt das, das

Für die Volumengewichte aller starren und flüssigen Körper wird das Wasser als Einheit angenommen.



Quecksilber sei  $13\frac{1}{2}$  mal schwerer als ein ihm gleiches Volumen Wasser; wenn wir ferner sagen, das Volumgewicht des Goldes sei  $= 19,5$ , so heißt das, das Gold sei  $19\frac{1}{2}$  mal schwerer als Wasser.

Gehalts-  
bestimmung  
wässeriger  
Lösungen  
durch das  
spezifische  
Gewicht.

Die meisten wässerigen Lösungen sind etwas schwerer als reines Wasser, z. B. alle Salzlösungen, Säuren und Laugen. Einige dagegen sind leichter als reines Wasser, z. B. wässeriger Spiritus (Weingeist) und Salmiakgeist (Ammoniak). Bei allen diesen Flüssigkeiten kann man den Gehalt an den wertvollen Bestandteilen durch das spezifische Gewicht bestimmen, welches sich um so mehr von 1 unterscheidet, je stärker die Lösungen sind.

Das Volumgewicht der Körper ist außerordentlich verschieden, und namentlich das der Gase außerordentlich gering, d. h. die Gase sind sehr leichte Körper. Nachstehende Zusammenstellung macht dies anschaulich.

Es wiegt ein Kubikcentimeter:

Osmium . . . . .	22,40 g
Platin . . . . .	21,48 "
Gold . . . . .	19,32 "
Quecksilber (flüssig) . . . . .	13,60 "
Blei . . . . .	11,37 "
Eisen . . . . .	7,86 "
Aluminium . . . . .	2,60 "
Felsgesteine, mittlere Dichte . . . . .	2,25 "
Chloroform . . . . .	1,53 "
Wasser . . . . .	1,00 "
Kalium . . . . .	0,87 "
Alkohol . . . . .	0,79 "
Äthyläther . . . . .	0,73 "
Pental (flüssig) . . . . .	0,68 "
Osmiumsäuredampf (bei 100°) . . . . .	8,4 mg
Phosphorfluorid, gasförmig . . . . .	5,64 "
Quecksilber, dampfförmig (bei 400°) . . . . .	3,63 "
Kohlendioxyd . . . . .	1,97 "
Luft . . . . .	1,29 "
Sumpfgas (Methan) . . . . .	0,717 "
Wasserdampf (bei 100°) . . . . .	0,590 "
Wasserstoff . . . . .	0,090 "

Für die Vo-  
lumgewichte  
aller Gase  
wird zweck-  
mäßig der  
Wasserstoff  
als Einheit  
angenom-  
men.

Wasserstoff ist also 238 000 mal leichter als Platin und  $14\frac{1}{2}$  mal leichter als atmosphärische Luft. Es leuchtet ein, daß bei dem geringen Volumgewichte der Gase, wenn wir das Wasser  $= 1$  setzen, die für die Volumgewichte derselben sich ergebenden Zahlen ungemein kleinwertige Brüche darstellen würden, ebenso unbequem auszusprechen als zu schreiben.

Aus diesem Grunde hat man sich dahin geeinigt, das Wasser als Einheit nur für starre und tropfbarflüssige Körper gelten zu lassen, für die Gase aber als Einheit selbst wieder ein Gas zu wählen. Früher war die konventionelle Einheit die atmosphärische Luft. Wir sagten sonach nicht, das Volumgewicht des Wasserstoffs sei 0,000 09 (indem wir es mit dem des Wassers verglichen), sondern wir sagten, das Volumgewicht des Wasserstoffs sei  $= 0,07$ , d. h. wenn ein



bestimmtes Volumen atmosphärischer Luft 1 g wiegt, so wiegt ein gleich großes Volumen Wasserstoff nur 0,07 g. Und wenn wir sagten, das Volumgewicht des Kohlensäuregases sei 1,529, so meinten wir damit, es sei um die Hälfte und etwas darüber schwerer als atmosphärische Luft. Es ist aber sehr viel zweckmäßiger, als Einheit für die Volumgewichte der Gase den Wasserstoff zu wählen.

Da wir bereits wissen (S. 9), daß ein Liter Wasserstoffgas bei 0° und 760 mm Barometerstand ein Krith oder 0,09 g wiegt, so genügt es, das Gewicht eines Liters der zu untersuchenden Gase in Krithen anzugeben, um ihr spezifisches Gewicht auszudrücken. Hat man von einem Gase das Gewicht eines Liters dagegen in Grammen festgestellt, so erhält man sein spezifisches Gewicht, indem man die erhaltene Zahl durch 0,09 dividirt. Man erhält dann das Ergebnis, daß z. B. das Grubengas etwa achtmal, der Wasserdampf neunmal<sup>1)</sup>, das Sauerstoffgas sechzehnmal und das Chlorgas fünfunddreißigmal so schwer sind als das Wasserstoffgas.

Durch die Wärme werden alle Körper ausgedehnt, d. h. der Raum, den sie erfüllen: ihr Volumen, wird größer, weil sich ihre Moleküle von einander entfernen. Dabei verändert sich aber ihr absolutes Gewicht nicht, d. h. sie werden dadurch weder schwerer noch leichter an und für sich, wohl aber bezieht sich dieses Gewicht dann auf ein verschiedenes Volumen.

Das Volumgewicht der Körper ist abhängig von der Temperatur.

1 g Wasser nimmt bei + 4° einen Raum von 1 ccm ein, bei + 20° aber einen Raum von 1,00176 ccm. 1 ccm Wasser also von + 4° wiegt 1 g, und 1,00176 ccm Wasser von + 20° ebenfalls 1 g; 1 ccm Wasser von + 20° muß sonach weniger wiegen als 1 g und zwar in dem Verhältnisse von

$$1,00176 : 1,00000 = 1 : x; \quad x = 0,99824.$$

1 ccm Wasser von + 20° wird sonach nur 0,99824 g wiegen. Das Volumgewicht des Wassers bei + 20° ist demnach 0,99824.

Das Volumgewicht der Körper verhält sich ihrer durch Temperaturerhöhung hervorgerufenen Volumenvermehrung umgekehrt proportional. Je höher die Temperatur des Körpers, desto geringer ist sein Volumgewicht, und je niedriger die Temperatur, desto höher sein Volumgewicht. Man kann daher aus der Volumenvermehrung das dieser Temperatur entsprechende Volumgewicht, umgekehrt aber auch aus der Verminderung des Volumgewichtes den Betrag der Ausdehnung, die Volumenvermehrung der Körper, berechnen. Speziell bei den Gasen wurde von Gay-Lussac eine sehr einfache Beziehung aufgefunden: das Volumen eines und desselben Gasquantums ist der absoluten Temperatur (vergl. unten) direkt proportional.

Nach dem Vorhergehenden bedarf es keiner weiteren Erläuterung, daß bei Volumgewichtsbestimmungen stets auf die Temperatur Rück-

<sup>1)</sup> Bei gleicher Temperatur. — Wasserdampf von 100° ist nur etwa sechsmal so schwer als Wasserstoff von 0°; vergl. die Tabelle auf S. 12.

Das Volumgewicht der Gase ist auch abhängig von dem Drucke, unter welchem sie sich befinden.

sicht zu nehmen ist. Da ferner das Volumen der Gase nicht nur von der Temperatur, sondern auch von dem Drucke abhängig ist, unter dem sie sich befinden, so ist bei Volumgewichtsbestimmungen von Gasen stets auch der auf ihnen lastende Druck, namentlich der Luftdruck, zu berücksichtigen. Boyle fand das Volumgewicht eines Gasquantums direkt proportional dem Drucke, unter dem das Gas steht.

### Methoden zur Ermittlung des specifischen Gewichtes.

Methoden zur Ermittlung des Volumgewichtes von Flüssigkeiten.

Bei der Wichtigkeit, welche die Bestimmung des Volumgewichtes für die Charakterisirung verschiedener Körper besitzt, ist eine große Zahl von Methoden für diesen Zweck ersonnen worden. Am leichtesten gestaltet sich praktisch die Bestimmung des specifischen Gewichtes von Flüssigkeiten, die mit dem Pyknometer, mit dem Aräometer oder mit der Mohrschen Wage ausgeführt zu werden pflegt.

Bei der ersten Methode wägt man ein Glasgefäß zunächst in leerem Zustande genau, füllt es dann mit Wasser und wägt wieder. Zieht man von dem Gewichte des mit Wasser gefüllten Gefäßes das des leeren Gefäßes ab, so hat man das Gewicht des Wassers. Hierauf füllt man das Gefäß mit der Flüssigkeit, deren Volumgewicht zu bestimmen ist, und wägt abermals. Zieht man von dem gefundenen Gewichte das des Gefäßes für sich ab, so hat man das Gewicht eines Volumens der Flüssigkeit, welches dem des Wassers gleich ist. Man hat die absoluten Gewichte gleicher Volumina des Wassers und der fraglichen Flüssigkeit. Dividirt man daher mit dem gefundenen Gewichte des Wassers in das der Flüssigkeit, so erhält man als Quotienten das Volumgewicht der letzteren, d. h. die Verhältniszahl, welche anzeigt, wieviel mal die Flüssigkeit schwerer oder aber (das Zahlenverhältnis umgekehrt gedacht) leichter ist als Wasser, letzteres natürlich gleich 1 gesetzt.

Gesetzt, wir wollten z. B. das Volumgewicht der konzentrirten Schwefelsäure ermitteln:

Das leere Glasgefäß wiegt . . . . .	56,916 g
Das Glasgefäß mit Wasser . . . . .	84,066 „
<hr/>	
Sonach wiegt das Wasser $84,066 - 56,916 =$	27,150 g
Das Glasgefäß mit Schwefelsäure wiegt . .	107,142 „
Das Glasgefäß allein . . . . .	56,916 „
<hr/>	
Sonach wiegt die Schwefelsäure . . . . .	50,226 g

Die Zahlen 27,150 und 50,226 stellen sonach die respektiven Gewichte gleicher Volumina Wasser und Schwefelsäure dar. Setzen wir nun Wasser gleich 1, so haben wir die Proportion:

$$27,150 : 50,226 = 1 : x,$$

oder, was dasselbe ist, wir dividiren 50,226 durch 27,150:

$$\frac{50,226}{27,150} = 1,85 \text{ Volumgewicht der Schwefelsäure.}$$

Die Glasgefäße, die man zu dergleichen Bestimmungen anwendet, sind Fläschchen mit eingeriebenem Glasstöpsel, der zweckmäßig eine kapillare Durchbohrung besitzt (Pyknometer).

Aräometer.

Eine andere Methode zur Bestimmung des Volumgewichtes von Flüssigkeiten ist die aräometrische. Sie beruht auf der Anwendung von Instrumenten, welche man Aräometer oder Senkwagen nennt. Die Aräometer

sind aus sehr dünnem Glase gefertigte, inwendig hohle Instrumente, an welchen drei Teile unterschieden werden können: der unterste, kugelförmig ausgeblasene Teil, welcher auch die Kugel heißt und mit Bleischrot oder Quecksilber gefüllt ist; ferner ein gewöhnlich cylindrischer, zuweilen aber birnförmig erweiterter Teil, auf die Kugel folgend und der Körper genannt; endlich der Hals des Instrumentes, eine engere, oben verschlossene

#### *Mohr-Westphalsche Wage.*

Glasröhre, in welcher eine Skala angebracht ist. Mittels dieser Instrumente bestimmt man das Volumgewicht von Flüssigkeiten, indem man ermittelt, wie tief das Aräometer in die Flüssigkeit einsinkt. Je tiefer es einsinkt, desto geringer ist das Volumgewicht der Flüssigkeit, und je weniger es einsinkt, desto höher ist das Volumgewicht.

Die Aräometer sind entweder mit sogenannten empirischen Skalen versehen, auf denen sich die verschiedenen Volumgewichte durch empirisch angenommene Grade angezeigt finden (Baumé, Beck, Cartier), welche bestimmten, in Tabellen angezeigten Volumgewichten entsprechen, oder sie sind rationelle Skalen, solche, auf welchen sich gleich die Volumgewichte selbst aufgetragen finden.

Wegen der Schnelligkeit, mit der man die Resultate erhält, hat die aräometrische Methode in der chemischen, pharmaceutischen und technischen Praxis ausgedehnte Anwendung gefunden; sie liefert aber keine so genauen

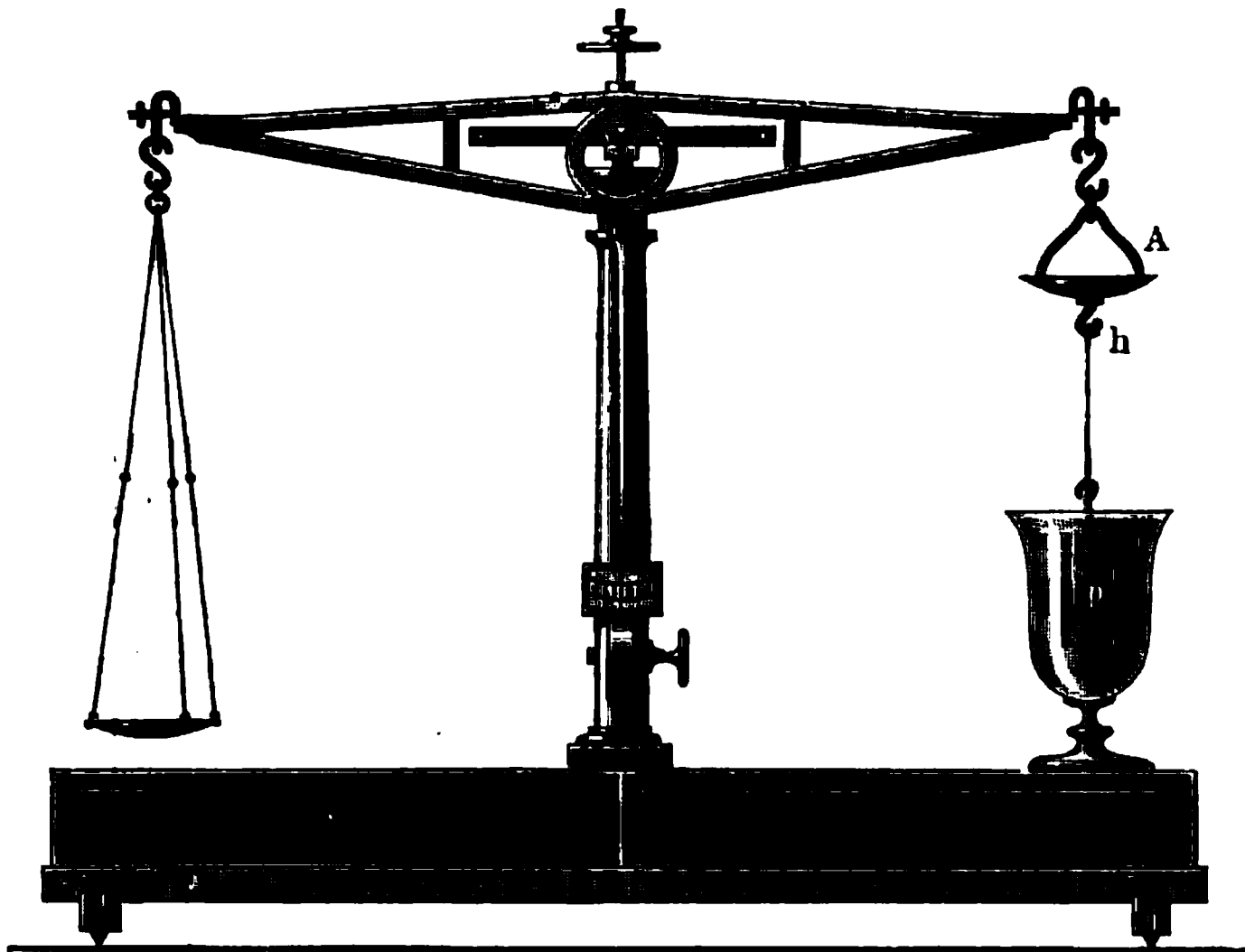
Resultate wie die vorher beschriebene Methode und erfordert auch erheblich mehr Flüssigkeit.

Endlich kann das specifische Gewicht von Flüssigkeiten mit der Mohr-Westphalschen Wage (Fig. 3, a. v. S.) sehr schnell und genau bestimmt werden, indem man die Gewichtsabnahme eines Senkkörpers in der zu untersuchenden Flüssigkeit feststellt, dessen Volumen bekannt ist. Ist z. B. das Volumen des Senkkörpers 1 ccm, so giebt die Gewichtsabnahme in Grammen direkt das specifische Gewicht der untersuchten Flüssigkeit.

Princip des  
Archimedes.

Das Volumgewicht starrer Körper hat bereits Archimedes aus dem Gewichtsverlust oder Auftrieb bestimmt, welchen die Körper beim Ein-

Fig. 4.



*Hydrostatische Wage.*

tauchen in eine Flüssigkeit erleiden; einen direkteren Weg schlug der arabishe Gelehrte Al Birûni ein, indem er den gewogenen Körper in ein mit Wasser vollkommen gefülltes Gefäß versenkte und das Gewicht des ausfließenden Wassers bestimmte.

Hydrostati-  
sche Wage.

Auf dem Princip des Archimedes beruht die hydrostatische Wage (Fig. 4).

Die hydrostatische Wage ist eine gewöhnliche feinziehende Wage, deren eine Wagschale sehr kurz aufgehängt und auf der unteren Fläche mit einem Häkchen versehen ist. Bei der Anwendung dieser Wage hängt man den zu bestimmenden Körper mittels eines Pferdehaares (oder bei feineren Untersuchungen mittels eines Frauenhaares) an das Häkchen der kurzen Wagschale und wägt in der Luft. Hierauf bringt man mittels einer passenden Vorrichtung unter den aufgehängten Körper ein Gefäß mit Wasser derart, daß der Körper frei im Wasser hängt, und wägt abermals. Er wird nun weniger wiegen, und zwar um so viel, als ein ihm gleiches Volumen Wasser schwer ist. Der Gewichtsverlust ist daher das Gewicht eines ihm gleichen Volumens Wasser. Man dividirt mit diesem Gewichtsverluste in das Gewicht des an der Luft gewogenen Körpers. Der Quotient ist sein Volumgewicht.

Körper, die leichter sind als Wasser und daher auf demselben schwimmen, bringt man, nachdem sie an der Luft gewogen sind, mittels eines angehängten Metalles unter Wasser und zieht dann das Gewicht des Metalles mit in Rechnung. Man bestimmt zuerst den Gewichtsverlust, welchen das Metall allein beim Wägen unter Wasser erleidet, und zieht diesen von dem Verluste, welchen Metall und Körper zusammen erleiden, ab.

Das Volumgewicht starrer Körper kann aber auch, in naher Anlehnung an das Verfahren von Al Birûni, mittels des Pyknometers bestimmt werden, wie aus folgendem Beispiel erhellt.

Ermittlung  
des Volum-  
gewichtes  
starrer Kör-  
per mit dem  
Pykno-  
meter.

Goldkörner, an der Luft gewogen, wiegen . . . 9,700 g

Das Fläschchen mit Wasser gefüllt wiegt . . . 84,066 „

Summe 93,766 g

Das Fläschchen mit Wasser gefüllt und den Gold-

körnern darin wiegt . . . . . 93,263 g

Die Differenz dieser beiden Zahlen:

$$93,766 - 93,266 = 0,503 \text{ g}$$

gibt uns das Gewicht des durch die Goldkörner verdrängten Wassers, und aus der Proportion

$$0,503 : 9,700 = 1 : x$$

erfahren wir das Volumgewicht des Goldes:

$$x = 19,3.$$

Diese Methode gründet sich sonach auf die Thatsache, daß ein starrer Körper, in ein mit Wasser vollkommen gefülltes Gefäß gebracht, ein dem seinigen gleiches Volumen Wasser verdrängt.

Sind die starren Körper, deren Volumgewichte man auf diese Weise bestimmen will, in Wasser löslich, so wägt man sie unter einer Flüssigkeit, in der sie nicht löslich sind, in der sie auch sonst nicht verändert werden, und deren Volumgewicht man kennt.

Die Bestimmung des Volumgewichtes gasförmiger Körper ist eine Operation, welche bei ihrer Ausführung grofse Genauigkeit erfordert und im wesentlichen darin besteht, daß mit der genauesten Berücksichtigung der Temperatur- und Druckverhältnisse und aller sonst nötigen Korrekturen ein passendes Gefäß, dessen Rauminhalt genau bekannt ist, zuerst luftleer, dann mit dem trockenen Gase gefüllt gewogen wird.

Ermittlung  
des Volum-  
gewichtes  
von Gasen.

Indirekt hat man auch die Dichte vieler Körper berechnen können, welche sich teils wegen ihrer gewaltigen Gröfse und räumlichen Entfernung, teils wegen ihrer ausnehmenden Kleinheit, teils aus anderen Gründen der direkten Messung entziehen. So ist z. B. der Wasserdampf im unverdünnten Zustande bei Atmosphärendruck nur oberhalb 100° beständig, aber man kann doch berechnen, welchen Raum er einnehmen würde, wenn er auch bei 0° noch luftförmig wäre, und die so erhaltene hypothetische Zahl hat auch einen direkten praktischen Wert, da sie uns angiebt, um wieviel trockene Luft an Volumen zunimmt, wenn wir ein bestimmtes Gewicht Wasserdampf darin auflösen. Ferner zwingen uns z. B., wie später gezeigt wird, die Thatsachen zu der Annahme, daß alle Körper aus durch leere Räume getrennten Teilchen bestehen. Diese Teilchen (Moleküle) müßten natürlich, wenn man die leeren Räume beseitigen und sie somit in kompakten Massen herstellen könnte, ein viel höheres specifisches Gewicht zeigen (Berzelius). Auch

diese Dichte der Moleküle läßt sich unter gewissen Annahmen annähernd berechnen, wobei sich zeigt, daß die Räume, durch welche diese Teilchen von einander getrennt sind, ziemlich groß erscheinen gegenüber dem Volumen der Moleküle selbst. Aber auch bei den Molekülen haben wir uns keine gleichförmige Raumerfüllung zu denken; bei chemischen Prozessen rechnen wir mit Teilstücken der Moleküle, mit Atomen (S. 58), welche außerordentlich hohe Dichte besitzen müssen.

*Einige specifische Gewichte, die der direkten Bestimmung nicht zugänglich sind.*

Wasserstoffatom . . . . .	360
Erdkugel (mittlere Dichte) . . . . .	6
Kohlensäuremolekül . . . . .	4,0
Zinnchlorid bei $-273^{\circ}$ . . . . .	3,0
Molekül des Äthyläthers . . . . .	2,3
Sonne (mittlere Dichte) . . . . .	1,5
Osmiumsäuredampf bei $0^{\circ}$ . . . . .	0,0114
Quecksilberdampf bei $0^{\circ}$ . . . . .	0,0089
Wasserdampf bei $0^{\circ}$ . . . . .	0,0008.

Auf S. 19 sind eine Anzahl von specifischen Gewichten, sowohl direkt bestimmbare als auch nur aus der Rechnung erschlossene, zu einer Tabelle vereinigt. Um diese außerordentlich verschiedenen Werte von den kleinsten bis zu den größten dem Verständnis näher zu rücken, haben wir uns einer graphischen Darstellung bedient, die uns künftig auch noch öfters bei anderen Gelegenheiten von Nutzen sein wird (vergl. Beilage II, Größenordnungen der in der Natur vorkommenden Entfernungen und Geschwindigkeiten). Wir reihen die specifischen Gewichte in verschiedene Größenordnungen ein und tragen sie dementsprechend auf den folgenden Maßstäben ab, welche links ihren Nullpunkt haben. Die Entfernungen von diesem Nullpunkte verhalten sich wie die specifischen Gewichte und geben je das Gewicht eines Kubikcentimeters der betreffenden Substanz nach dem Grammgewichtssysteme an, jedoch so, daß nur auf dem mit dem Index 0 versehenen Maßstabe die Länge des ganzen Maßstabes 1 g entspricht, auf den nächst höheren dem zehnfachen und hundertfachen, auf dem obersten Maßstabe dem tausendfachen Betrage (1000 g). Ganz entsprechend bedeutet die gesamte Länge des Maßstabes mit dem Index  $-1$  nur 0,1 g, die des Maßstabes mit dem Index  $-2$  0,01 g u. s. w. fort.

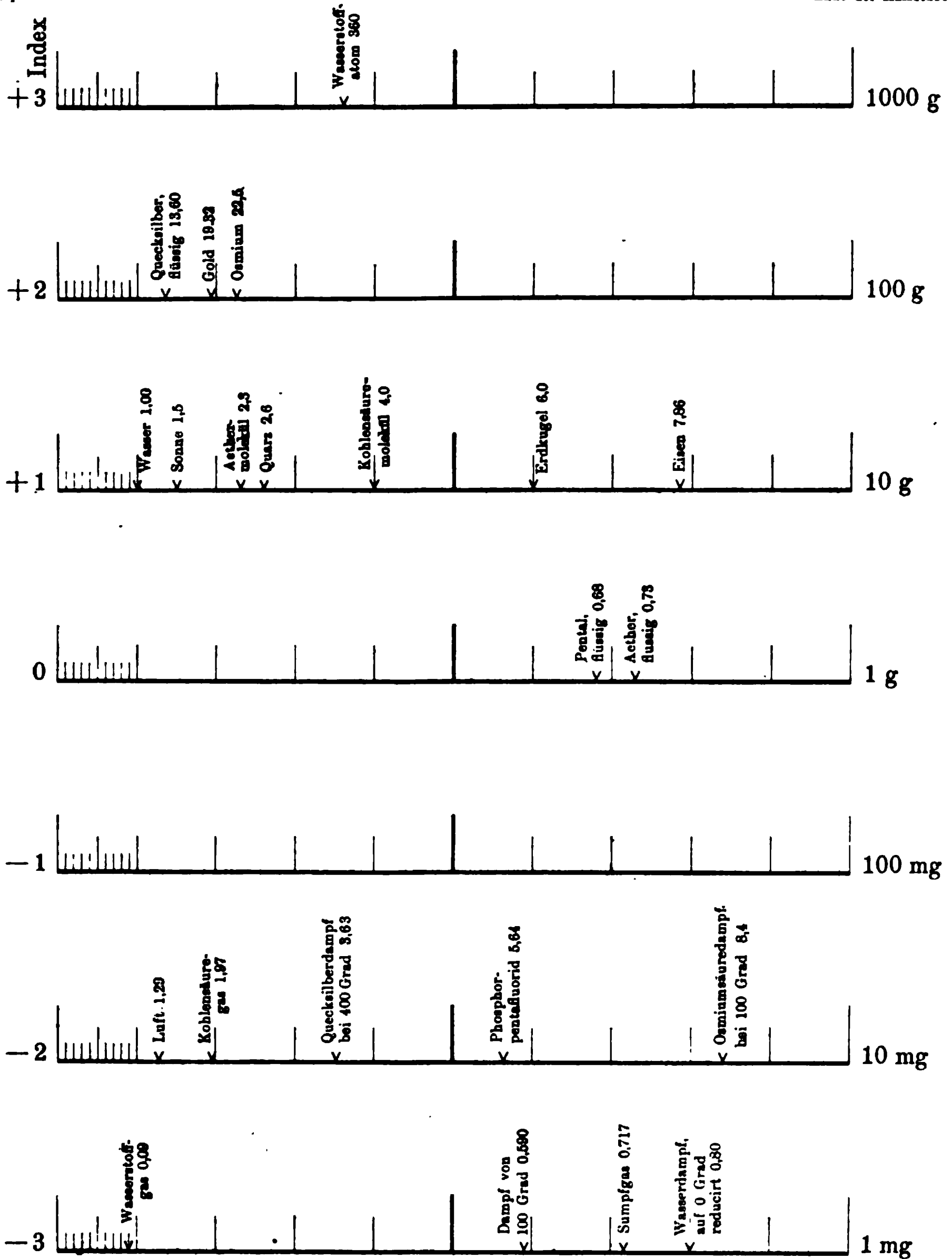
Die drei Größenordnungen mit dem Index 0 bis 2 umfassen die festen und flüssigen Stoffe, die beiden untersten die Gase und Dämpfe. Aus der Zusammenstellung ergibt sich, daß der dichteste uns bekannte Stoff (Osmium) den dünnsten wägbaren Stoff (Wasserstoffgas) an Masse um fast sechs Größenordnungen übertrifft, daß aber zwischen dem dichtesten Gase (Phosphorfluorid) oder den dichtesten Dämpfen (z. B. Osmiumsäuredampf) einerseits und den specifisch leichtesten Flüssigkeiten (Pental, Äther) eine Differenz von nahezu zwei Größenordnungen besteht. Wenn wir der Rechnung trauen wollen, aus welcher das specifische Gewicht des Wasserstoffatoms zu 360 erschlossen ist, so wäre die Dichte der kleinsten Teilchen dieses leichtesten Gases noch um das Fünfzehnfache größer als die des schwersten Metalles.

# Graphische Darstellung der specifischen Gewichte in Grössenordnungen.

*Gewichte eines Kubikcentimeters in Grammen.*

Nullpunkt der Maassstäbe

Ende der Maassstäbe



## Die drei Aggregatzustände.

Aggregat-  
zustände.

Alle Körper sind entweder starr, tropfbar flüssig oder luftförmig. Diese drei Zustände, welche die Körper zeigen, nennen wir Aggregatzustände.

Alle starren Körper haben eine selbständige Gestalt, die sie vermöge des Zusammenhanges (Kohäsion) ihrer kleinsten Teilchen (Moleküle) auch dann beibehalten, wenn eine äußere Kraft von nicht zu großem Betrage, z. B. die Schwerkraft der Erde, sie zu deformiren bestrebt ist.

Feste Körper haben eine selbständige Gestalt, Flüssigkeiten ein vom äußeren Druck fast unabhängiges Volumen.

Binnendruck in Flüssigkeiten.

Oberflächen-  
spannung.

Die flüssigen Körper haben nicht mehr in diesem Sinne eine selbständige Gestalt; die Schwerkraft der Erde reicht vollkommen dazu aus, ihre kleinsten Teilchen gegen einander zu verschieben, so daß die Gestalt einer Flüssigkeit von der Form des Gefäßes abhängig wird, in welchem sie sich befindet. Gleichwohl fehlt es den flüssigen Körpern keineswegs an dem inneren Zusammenhange ihrer Teile, wie wir daraus ersehen, daß frei schwebende Flüssigkeitsmengen Kugelgestalt annehmen (Phänomen der Tropfenbildung). Daß ganz gewaltige Kohäsionskräfte die Teile der Flüssigkeiten zusammenhalten, oder daß im Innern der Flüssigkeiten ein sehr starker Binnendruck herrscht, zeigt sich ferner darin, daß die Flüssigkeiten (ebenso wie die festen Körper) einen ganz bestimmten Raum (Volumen) einnehmen, der von dem Außendrucke fast vollständig unabhängig ist. Hinsichtlich ihres Verhaltens ist also eine Flüssigkeit vergleichbar mit einem in einem Kautschukballon eingeschlossenen Gase oder mit einer Seifenblase. Ebenso wie die Membran, in welcher eine Luftart eingeschlossen ist, Spannung zeigt, so muß auch an der Grenze jeder Flüssigkeit eine Oberflächenspannung angenommen werden, welche dem Binnendruck das Gleichgewicht hält. Diese Oberflächenspannung bewirkt z. B., daß ein frei schwebender Flüssigkeitstropfen ebenso Kugelgestalt annimmt wie ein prall gespannter Gasballon, und daß Flüssigkeitslamellen (Häutchen aus Seifenlösung), zwischen beliebig geformten Drähten aufgespannt, immer Minimumflächen bilden.

Die innere Anziehung der kleinsten Teilchen, welche den Binnendruck und die Oberflächenspannung erzeugt und die Flüssigkeit verhindert, jeden beliebigen Raum auszufüllen, ist offenbar eine sehr starke. Man hat z. B. berechnet, daß der Binnendruck beim Äthyläther gegen 1300 Atmosphären beträgt.

Gase erfüllen jeden Raum, in dem sie sich ausbreiten können.

Die luftförmigen Körper haben dagegen kein bestimmtes Volumen, sie nehmen jeden beliebigen Raum ein, welchen wir ihnen zur Verfügung stellen, und füllen ihn gleichmäßig aus.

Wenn wir Wasser, welches eine Flasche von gewisser GröÙe anfüllt, in eine Flasche geben, welche noch einmal so groß ist, so wird das Wasser diese Flasche nur zur Hälfte füllen, und wenn wir die größere Flasche mit



Wasser füllen und nun versuchen, all dieses Wasser in die kleinere zu bringen, etwa durch starken Druck, so wird uns dies auf keine Weise gelingen, denn Flüssigkeiten ebenso wie starre Körper haben bis zu einem gewissen Grade ein bestimmtes Volumen. Wenn wir dagegen einen luftförmigen Körper, der eine Flasche von bestimmter Gröfse erfüllt, in eine doppelt so grofse Flasche bringen, so füllt er auch diese aus, indem er sich um so vieles ausdehnt, als das Mehr der Kapazität der Flasche beträgt, und wenn wir luftförmige Körper einem starken Drucke aussetzen, so können wir sie auf  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{10}$  ihres früheren Volumens zusammenpressen, wir können dadurch auch ein Gas, welches eine grofse Flasche anfüllt, ohne Schwierigkeit in eine bei weitem kleinere übertragen.

Der Aggregatzustand der Körper ist abhängig von der Temperatur und dem Drucke, unter dem sie sich befinden.

Durch Erhöhung der Temperatur, durch Erwärmung, werden starre Körper flüssig, flüssige Körper luft- oder gasförmig. Ein starrer Körper, der bei einem gewissen Grade der Erwärmung flüssig wird, kann bei noch stärkerer Erwärmung luftförmig werden.

Verflüssigung, Vergasung.

Das Blei ist bei gewöhnlicher Temperatur starr; wenn wir es bis zu einem gewissen Grade erhitzen, so wird es flüssig, es schmilzt. Aehnlich verhalten sich Kupfer, Eisen, Zinn. Das Silber, ebenfalls ein starrer Körper, ein Metall, bis auf eine bestimmte Temperatur erhitzt, wird gleichfalls flüssig und schmilzt; wenn wir es aber einer noch stärkeren Hitze aussetzen, wie wir dieselbe durch den elektrischen Strom hervorrufen können, so verwandelt sich das Silber in ein Gas, d. h. es wird luftförmig. Auch der Schwefel gehört zu jenen Körpern, welche bei verschiedenem Grade der Erwärmung flüssig und luftförmig werden. Bei gewöhnlicher Temperatur starr, wird er erwärmt flüssig und dann bei gesteigerter Hitze luftförmig.

Durch Erniedrigung der Temperatur, durch Abkühlung, werden luftförmige Körper flüssig, flüssige starr. Die Abkühlung ist sonach in ihrer Wirkung auf den Aggregatzustand der Körper der Erwärmung direkt entgegengesetzt.

Verdichtung, Erstarrung.

Wenn wir Dampf, d. h. luftförmiges Wasser, abkühlen, so wird es wieder flüssiges Wasser; geht die Abkühlung über eine gewisse Grenze, so wird es starr, es gefriert zu Eis.

Wenn wir Quecksilber, ein bei gewöhnlicher Temperatur flüssiges Metall, erhitzen, so verwandelt es sich bei einem gewissen Grade der Erwärmung in luftförmiges Quecksilber. Solange diese Temperatur währt, bleibt es luftförmig; sowie sie aber sinkt, beginnt das luftförmig gewordene Quecksilber wieder den flüssigen Aggregatzustand anzunehmen. Kühlt man das Quecksilber stark ab, so wird es starr.

Die Temperaturen, bei welchen die Körper ihren Aggregatzustand ändern, sind bei den verschiedenen Körpern sehr verschieden. So wird der Phosphor, ein starrer Körper, schon bei einer Temperatur flüssig, die lange nicht so hoch ist wie diejenige, die siedend heißes Wasser zeigt, während die Temperatur, bei der das Blei flüssig wird, sehr bedeutend höher und jene, bei der das Silber schmilzt, wieder um vieles höher ist als die des schmelzenden Bleies. Die Temperatur, bei der das Quecksilber starr wird, ist viel niedriger als diejenige, bei welcher das Wasser gefriert. Manche Luftarten endlich verwandeln sich schon bei einer Temperatur, welche um wenig niedriger ist als die des schmelzenden Eises, in Flüssigkeiten, während andere dazu eine viel niedrigere Temperatur erfordern.

Schmelz-  
punkt,  
Siedepunkt  
und ähn-  
liche Kon-  
stanten.

Die Temperatur, bei welcher ein starrer Körper flüssig wird, nennt man seinen Schmelzpunkt; die, bei welcher flüssige Körper unter der Erscheinung des Siedens gas- oder luftförmig werden, ihren Siedepunkt; die, bei welcher flüssige Körper starr werden, ihren Erstarrungspunkt; die Temperatur, bei welcher luftförmige Körper sich in Flüssigkeiten verwandeln, nennt man ihre Verdichtungs-temperatur. Bei genügender Abkühlung verdichten sich alle Gase zu Flüssigkeiten, oder sie gehen gleich in den festen Zustand über.

Der Aggregatzustand der flüssigen und gasförmigen Körper ist außer der Temperatur auch von dem Drucke abhängig, unter welchem sie sich befinden. Durch sehr starken Druck können wir viele luftförmige Körper zu Flüssigkeiten verdichten, während andererseits Flüssigkeiten, welche unter gewöhnlichem Drucke, d. h. dem Drucke der atmosphärischen Luft, einer gewissen Erwärmung bedürfen, um luftförmig zu werden, im luftverdünnten oder im luftleeren Raume ohne Erwärmung und sehr rasch luftförmig werden.

Wenn wir das Schwefeldioxyd, einen luftförmigen Körper, einem Drucke aussetzen, welcher ungefähr dreimal so groß ist wie jener der atmosphärischen Luft, sonach annähernd gleich dem Gewichte einer Quecksilbersäule von  $0,76 \times 3 = 2,28$  m Höhe, so verwandelt sich das Schwefeldioxyd in eine Flüssigkeit. Dagegen müssen wir, um die Kohlensäure, einen andern luftförmigen Körper, zu einer Flüssigkeit zu verdichten, einen Druck anwenden, der 36mal so groß ist wie jener der atmosphärischen Luft. Man sieht hieraus, daß der Druck, durch welchen die Verdichtung der Luftarten bewirkt wird, ein sehr verschiedener ist. Das Wasser ist ein bei gewöhnlichen Verhältnissen flüssiger Körper. Wenn wir es bis zu einem gewissen Punkte (bis zu seinem Siedepunkte) erwärmen, so wird es gasförmig. Wenn wir aber Wasser in einen luftleeren Raum bringen, so beginnt das Wasser von selbst ohne alle Erwärmung zu sieden, d. h. sich in klar durchsichtigen Dampf zu verwandeln. Damit im Zusammenhange steht es, daß der Siedepunkt der Flüssigkeiten sich erniedrigt, wenn der Druck der Luft geringer wird, daß sonach bei geringerem Luftdrucke, wie derselbe z. B. auf hohen Bergen stattfindet, die Flüssigkeiten bei einer Temperatur zu sieden, d. h. sich in Dampf zu verwandeln beginnen, welche niedriger ist als die, bei welcher sie unter gewöhnlichem Luftdrucke sieden. Es gründet sich hierauf eine Methode der Höhenmessung.

Sind luftförmige Körper entweder durch bedeutende Temperaturerniedrigung oder Druck oder durch beide Momente tropfbarflüssig geworden, so währt dieser Aggregatzustand gewöhnlich nur so lange wie diese Bedingungen; wird der Druck aufgehoben, und macht die Temperaturerniedrigung wieder der gewöhnlichen Temperatur Platz, so kehrt auch der flüssig gewordene Körper wieder in den luftförmigen Aggregatzustand zurück. Dabei wird so viel Wärme gebunden oder, mit anderen Worten, eine solche Kälte erzeugt, daß der noch übrig gebliebene flüssige Anteil des Körpers zuweilen starr wird oder gefriert. Den Übergang tropfbarflüssiger Körper in den luftförmigen Aggregatzustand nennen wir Verdunstung und die dadurch erzeugte Kälte Verdunstungskälte.

Wenn nämlich starre Körper flüssig und flüssige luft- oder gasförmig werden, so verschwindet dabei stets ein Teil der Wärme für unser Gefühl, er wird latent oder gebunden. Es wird sonach durch eine derartige Veränderung des Aggregatzustandes der Körper eine Temperaturerniedrigung hervorgerufen, die am deutlichsten bei dem Übergange flüssiger Körper in den gasförmigen Zustand beobachtet werden kann und zuweilen so bedeutend ist, daß keine natürliche klimatische Kälte damit verglichen werden kann, eine Kälte, die viel größer ist als diejenige, welche als Maximum in Polargegenden beobachtet wurde.

Latente  
Wärme, Ver-  
dunstung,  
Verdun-  
stungskälte

Wenn wir Äther auf die Hand tröpfeln, so verwandelt sich diese Flüssigkeit sehr rasch in Ätherdampf, d. h. sie wird luftförmig; dabei entsteht auf der Hand das Gefühl intensiver Kälte. Wir können durch beschleunigte Verdunstung des Äthers Wasser mit Leichtigkeit in Eis verwandeln. Stellen wir ein mit Äther zur Hälfte gefülltes Kölbchen auf eine etwas Wasser enthaltende Glasschale, die auf einem schlechten Wärmeleiter steht, und beschleunigen wir die Verdunstung des Äthers in der Weise, daß wir mittels eines Blasebalges durch denselben einen raschen und starken Luftstrom treiben, so bereift sich das Kölbchen in wenigen Minuten, und sehr bald friert auch das Wasser an die Glasschale an, so daß man das Kölbchen mit der angefrorenen Schale emporheben kann.

Die sogenannte latente, scheinbar verschwundene Wärme kommt wieder zum Vorschein, wenn ein gasförmiger Körper in den flüssigen oder ein flüssiger in den starren Aggregatzustand übergeht. Sie hat also jedenfalls dazu gedient, den starren Körper flüssig, den flüssigen gasförmig zu machen und in diesem Aggregatzustande zu erhalten; sie hat sich in eine Bewegung umgesetzt, welche dahin strebt, die Moleküle der Körper von einander zu entfernen.

Nicht alle Körper kennen wir in allen drei Aggregatzuständen, und wenn wir auch in demselben Maße, wie es uns gelingen wird, noch höhere Hitzegrade und noch niedrigere Temperaturen zu erzielen, noch viele Aggregatzustandsänderungen werden hervorrufen können, so ist es doch zweifelhaft, ob wir jemals imstande sein werden, alle Körper in allen drei Aggregatzuständen zu erhalten, da es viele giebt, die hohe Temperaturen nicht ertragen, indem sie sich in der Hitze zersetzen, d. h. in ihrer Natur ändern.

Starre Körper, die flüssig werden können, nennen wir schmelzbar; starre und tropfbarflüssige Körper, die ohne Zersetzung in den luftförmigen Aggregatzustand übergeführt werden können, nennen wir flüchtig; solche, die diese Eigenschaft nicht besitzen, nichtflüchtig.

Schmelzbar-  
keit, Flücht-  
igkeit,  
Nichtflücht-  
igkeit der  
Körper.

Gase nennen wir im allgemeinen alle luftförmigen Körper. Bei genauerer Betrachtung haben wir jedoch zwei verschiedene Gruppen von luftförmigen Körpern zu unterscheiden, von denen nur der einen der Name Gas im engeren Sinne zukommt; es sind dies diejenigen luftförmigen Körper, welche bei gewöhnlicher Temperatur durch keinen noch so starken Druck zur Verflüssigung gebracht werden können.

Gase und  
Dämpfe.

Die zweite Gruppe nennen wir Dämpfe. Dieser Name ist besonders gebräuchlich für solche luftförmige Körper, welche nur in der Hitze ihren Aggregatzustand beibehalten, beim Abkühlen auf gewöhnliche Temperatur aber in den tropfbarflüssigen oder festen Zustand übergehen. Diejenigen Dämpfe, bei denen zu dieser Verwandlung in eine Flüssigkeit der Atmosphärendruck nicht genügt, nennt man unvollkommene (koercible) Gase und bezeichnet dann im Gegensatz hierzu die Gase im engeren Sinne als vollkommene (permanente) Gase.

Kritische  
Temperatur.

Der Ausdruck „permanente Gase“ hat sich aus einer mittlerweile als irrig erkannten früheren Anschauung historisch entwickelt. Man glaubte nämlich, daß es Gase gäbe, welche unter keinen Umständen in den flüssigen Zustand überführbar wären. Neuerdings hat man gelernt, daß alle Gase verflüssigt werden können, aber nur unterhalb einer ganz bestimmten Temperatur, welche als kritische Temperatur bezeichnet wird. Oberhalb dieser bestimmten Temperatur, welche für jedes Gas und für jeden Dampf verschieden ist, bleibt der Körper unter allen Umständen gasförmig, mag der Druck auch bis zu den größten Werten gesteigert werden. Man ermittelt die kritische Temperatur mit hinlänglicher Genauigkeit, wenn man ein Glasrohr, welches den zu untersuchenden Stoff zum Teil in gasförmigem, zum Teil in verflüssigtem Zustande enthält, im zugeschmolzenen Zustande langsam erhitzt, bis unter Nebelbildung die Grenzlinie zwischen Gas und Flüssigkeit (der Meniskus) plötzlich verschwindet. Dieses Verschwinden beruht darauf, daß das Gas, dessen Dichte durch die Verdunstung der Flüssigkeit ständig zunimmt, schließlich dasselbe spezifische Gewicht erreicht wie die Flüssigkeit, deren Dichte beim Erwärmen infolge der Ausdehnung abnimmt. Der Druck, welcher mindestens notwendig ist, damit das Gas diesen Zustand bei der kritischen Temperatur erreicht, nennt man den kritischen Druck. Das spezifische Gewicht, welches das Gas bei dem kritischen Druck und bei der kritischen Temperatur besitzt, nennen wir kritische Dichte.

Die Bestimmung dieser Konstanten stößt auf praktische Schwierigkeiten. Eine Reihe der bis jetzt ermittelten Werte, welche freilich noch nicht auf äußerste Genauigkeit Anspruch machen können, werden gleichwohl in der nebenstehenden Tabelle zugleich mit den kritischen Temperaturen angegeben, da diese Daten in theoretischer Hinsicht von großer Bedeutung zu werden scheinen (vergl. S. 33). So kann man z. B. aus dem kritischen Druck ihres Dampfes durch eine einfache Proportion den Dampfdruck einer Flüssigkeit (Tension) für jede andere Temperatur, also auch ihren Siedepunkt, mit leidlicher Annäherung berechnen.

Gase sind also luftförmige Körper, deren kritische Temperatur unter  $0^{\circ}$  liegt; Äthylen, Kohlendioxyd, Chlor bilden bereits den Übergang zu den Dämpfen und sind, wenn man sie überhaupt noch mit dem Namen von Gasen belegen will, als unvollkommene, leicht verdichtbare Gase von den Gasen im engeren Sinne zu scheiden.

Tabelle einiger kritischer Konstanten von Gasen und Dämpfen.

	Kritische Temperatur in Graden	Kritischer Druck in Atmosphären	Kritische Dichte (Wasser = 1)
Wasserstoff . . . . .	— 235	20	—
Stickstoff . . . . .	— 146	35	0,370
Sauerstoff . . . . .	— 119	51	0,650
Grubengas . . . . .	— 82	55	—
Äthylen . . . . .	+ 1,5	44	0,221
Kohlendioxyd . . . . .	+ 31	73	0,293
Stickoxydul . . . . .	+ 36	73	0,411
Ammoniak . . . . .	+ 130	115	—
Chlor . . . . .	+ 146	93	—
Schwefeldioxyd . . . . .	+ 155	79	0,553
Alkohol . . . . .	+ 234	62	0,288
Benzol . . . . .	+ 292	60	0,354
Wasser . . . . .	+ 365	200	0,480

Besonders muß noch betont werden, daß das Wort Dampf in unserer Wissenschaft in einer ganz anderen Bedeutung gebraucht wird als im gewöhnlichen Leben. Im wissenschaftlichen Sinne bedeutet Dampf niemals jenes graue, dem Auge leicht wahrnehmbare Gemisch von luftförmiger und tropfbarflüssiger Materie, aus welchem sich infolge feiner Verteilung die Flüssigkeitströpfchen so überaus langsam zu Boden senken, und welches der Laie als „Dampf“ anzusprechen pflegt. Für uns ist ein Dampf stets ein klar durchsichtiger, meist (wenn er nicht gefärbt ist) unsichtbarer luftförmiger Körper, zwar verdichtbar durch Abkühlung oder stärkeren Druck, aber, solange er sich unverändert im dampfförmigen Zustande befindet, frei von verdichteten, trübenden Bestandteilen.

Dampf im  
volkstüm-  
lichen Sinne  
des Wortes.

In diesem Sinne spricht man von Wasserdampf, Schwefeldampf, Joddampf u. s. w., und daher rührt auch der Name Verdampfung für die Überführung flüssiger Körper in Dampf, d. h. in den luftförmigen Aggregatzustand.

Unter Sieden oder Kochen versteht man gewöhnlich die Verwandlung einer Flüssigkeit in Dampf zunächst durch Erhitzen derselben, wobei die Erscheinungen stattfinden, welche man im gewöhnlichen Leben mit Aufwallen und Siedegeräusch bezeichnet. Wird nämlich eine in einem beliebigen Gefäße enthaltene Flüssigkeit erhitzt, so wirkt die Wärme zunächst auf die dem Boden des Gefäßes anliegenden Flüssigkeitsteilchen. Steigt nun die Temperatur bis zu jener Höhe, bei welcher sich die Flüssigkeit in Dampf verwandelt, so sind es diese Flüssigkeitsteilchen, welche zuerst in Dampf verwandelt werden. Es lösen sich daher von den Wandungen die Blasen dieses Dampfes ab, steigen durch die Flüssigkeit an die Oberfläche und bedingen auf diese Weise das Aufwallen oder Blasenwerfen; indem sie ferner hier platzen, erzeugen sie das dem Sieden eigentümliche singende Geräusch. Das

Sieden und  
Verdampfen.

Sieden einer Flüssigkeit findet aber immer erst dann statt, wenn die Dämpfe derselben eine Expansivkraft erreicht haben, die dem auf der Flüssigkeit lastenden Drucke (Atmosphärendruck) das Gleichgewicht hält. Man kann daher eine Flüssigkeit auch durch Verminderung des auf ihr lastenden Druckes zum Sieden bringen.

Verdampfungs-  
wärme.

Unter Verdampfen verstehen wir die Operation überhaupt, durch welche wir eine Flüssigkeit in Dampf verwandeln, gleichgültig ob diese dabei ins Sieden kommt oder nur langsam verdunstet. Die Verdampfungswärme, d. h. diejenige Wärmemenge, welche man einer Flüssigkeit zuführen muß, um sie in luftförmigen Dampf von gleicher Temperatur zu verwandeln, ist gleich der Verdunstungskälte (S. 23). Diese Wärmemenge, welche bei der Verdampfung verschwindet, giebt ein Maß derjenigen Kräfte, welche die kleinsten Teilchen der Flüssigkeit an einander fesseln, und der Arbeit, welche erforderlich ist, um sie von einander zu trennen. Nach dem Vorgange von Stefan berechnet man daher aus den Verdampfungswärmen die Binnendrucke von Flüssigkeiten (S. 20).

Destillation.

Destillation ist diejenige Operation, vermittelt deren wir eine Flüssigkeit in Dampf verwandeln, den Dampf aber wieder durch Abkühlung verdichten, d. h. in den tropfbarflüssigen Aggregatzustand zurückführen. Ihr Zweck ist die Trennung einer Flüssigkeit von einem starren, darin aufgelösten, nicht flüchtigen Körper oder aber von einer nicht oder weniger flüchtigen Flüssigkeit. Wenn wir z. B. ein Stück Zucker in Wasser auflösen, und wir wollen diesen Zucker wieder in seiner ursprünglichen starren Gestalt erhalten, so verdampfen wir die Lösung, wir verjagen das Wasser. Wenn wir dagegen das reine Wasser wieder gewinnen wollen, so destilliren wir die Lösung, d. h. wir verdampfen das Wasser, verdichten aber die Wasserdämpfe durch Abkühlung. Die Apparate, in welchen wir diese Operation vornehmen, heißen Destillationsapparate. Dieselben bestehen aus drei Teilen: 1. aus einem Gefäße, in welchem die zu destillirende Flüssigkeit erhitzt, d. h. in Dampf verwandelt wird (Retorte, Kolben, Destillationsblase); 2. aus einer Vorrichtung, in welcher der Dampf durch Abkühlung verdichtet wird (Kühler); 3. aus einem Gefäße, in welchem die durch Verdichtung der Dämpfe erhaltene Flüssigkeit aufgesammelt wird (Vorlage).

Sublimation.

Sublimation ist die Überführung eines flüchtigen starren Körpers in Dampf und die Verdichtung des Dampfes durch Abkühlung zu dem ursprünglichen starren Körper. Wir nehmen diese Operation vor, wenn wir einen flüchtigen starren Körper von einem nichtflüchtigen trennen wollen. Der käufliche Indigo z. B. ist ein Gemenge von einem flüchtigen Körper und gewissen nichtflüchtigen Verunreinigungen. Wenn wir den Indigo sublimiren, so erhält man im Sublimat den reinen Indigo, während die nichtflüchtigen Verunreinigungen zurückbleiben.

Trocknen.

Wenn starren Körpern Flüssigkeiten in variabler Menge mechanisch anhängen, so nennen wir sie feucht. Die Feuchtigkeit der starren Körper beruht in den bei weitem gewöhnlichsten Fällen auf einem mechanisch zurückgehaltenen Wassergehalte. Das Wasser aber ist eine Flüssigkeit,



welche durch Wärme vollkommen luftförmig wird. Wenn wir daher feuchte nichtflüchtige oder doch bei der Temperatur des kochenden Wassers nicht flüchtige Körper in einen Raum bringen, der die Temperatur des kochenden Wassers hat, so geht ihr Wassergehalt als Wasserdampf fort, und sie werden wasserfrei. Diese Operation ist das Trocknen.

## Veränderung der Körper durch die Wärme. Temperaturmessung.

Die kleinsten Teile (Moleküle) aller Körper, gleichviel ob sie sich im festen, flüssigen oder gasförmigen Aggregatzustande befinden, sind in Bewegung. Diese feine Art der Bewegung wird von uns als Wärme empfunden. Bringen wir zwei verschiedene Körper mit einander in Berührung, oder lassen wir sie einige Zeit in demselben Raume verweilen, so teilt sich die Wärmebewegung des einen Körpers dem andern mit, der eine Körper wird im allgemeinen kälter, der andere wärmer, als er vor Anstellung der Versuche war. Nach welchen eigentümlichen Gesetzen dieser Wärmeaustausch stattfindet, werden wir an der Hand eingehender Kenntnis der chemischen Natur der Körper später ermitteln können; hier genügt es zu betonen, daß durch diesen Austausch sich nach einiger Zeit ein Gleichgewichtszustand zwischen beiden Körpern und ihrer Umgebung herstellt. Wir sagen dann, beide Körper besitzen die gleiche Temperatur. Die Temperatur eines Körpers läßt sich verhältnismäßig leicht und schnell feststellen; schwerer die in einem Körper von bestimmter Temperatur vorhandene Wärmemenge. Dem ersten Zwecke dient das Thermometer (S. 28), dem zweiten das Kalorimeter (S. 66).

Die Wärme als Bewegung der kleinsten Teilchen.

Durch Erwärmung entfernen sich die Moleküle der Körper voneinander, und letztere vergrößern dadurch ihr Volumen, sie dehnen sich aus. Ausdehnung der Körper ist die allgemeinste Wirkung ihrer Erwärmung, gleichviel ob sie starr, tropfbarflüssig oder gasförmig sind.

Ausdehnung und

Temperaturerniedrigung dagegen nähert die kleinsten Teilchen oder Moleküle einander, sie vermindert daher das Volumen. Durch Kälte ziehen sich die Körper auf ein geringeres Volumen zusammen, gleichgültig ob sie starr, flüssig oder gasförmig sind. Durch Erwärmung ausgedehnte Körper ziehen sich beim Erkalten auf ihr ursprüngliches Volumen wieder zusammen.

Zusammenziehung der Körper.

Starre Körper dehnen sich durch Erwärmung weniger aus als flüssige, gasförmige aber noch viel beträchtlicher als flüssige.

Die Ausdehnung ferner, welche starre und tropfbarflüssige Körper erleiden, ist bei den verschiedenen starren und flüssigen Körpern eine verschiedene bei gleichen Temperaturen, während sich alle Gase für gleiche Temperaturen gleich stark ausdehnen.

Wenn man z. B. eine Stange Blei von der Temperatur des schmelzenden Eises bis zu der des kochenden Wassers erwärmt, so wird sie auf je

351 Maßteile (Centimeter, Millimeter etc.) um 1 Maßteil länger; wird eine Goldstange ebenso erwärmt, so wird sie erst auf je 682 Maßteile um 1 Maßteil länger. Man sieht aus diesem Beispiele zugleich, daß die Ausdehnung der starren Körper im ganzen eine ziemlich geringe ist. Auch bei den Flüssigkeiten dehnen sich einige viel beträchtlicher aus als andere. Erwärmt man z. B. Weingeist, Wasser und Quecksilber von der Temperatur des schmelzenden Eises bis zu der des kochenden Wassers, so werden 9 Maße Weingeist zu 10 Maßen, 22,7 Maße Wasser zu 23,7 Maßen, und 55,5 Maße Quecksilber werden zu 56,5 Maßen. Weingeist dehnt sich also sechsmal stärker aus als Quecksilber. Wenn wir dagegen 1 Maßteil eines beliebigen Gases von der Temperatur des schmelzenden Eises bis zu jener des kochenden Wassers erwärmen, so wird dieser Maßteil zu 1,3665 Maßteilen. Der Ausdehnungskoeffizient für alle Gase ist daher gleich und beträgt für je einen Temperaturgrad 0,003665.

Erscheinungen, welche auf der Ausdehnung der Körper beruhen.

Auf den Gesetzen der Ausdehnung und Zusammenziehung der Körper beruhen zahlreiche Erscheinungen des gewöhnlichen Lebens, so die Verstimmung der Saiteninstrumente bei Temperaturwechsel; das Vorgehen der Uhren, welche metallene Pendel haben, im Winter und ihr Nachgehen im Sommer; das Springen der Glas- und Porzellangefäße, wenn man, ohne sie vorher anzuwärmen, heißes Wasser oder heiße Flüssigkeiten überhaupt hineingießt, und andere Thatsachen mehr. Auf den Gesetzen der Ausdehnung der Körper durch die Wärme und ihrer Zusammenziehung durch die Kälte beruht das Thermometer, und der am häufigsten angewandte Körper, durch dessen Volumveränderungen man die Temperatur mißt, ist das Quecksilber.

Das Thermometer.

Man wendet das Quecksilber vorzugsweise deshalb an, weil starre Körper sich zu wenig ausdehnen, um sehr geringe Temperaturdifferenzen erkennen zu lassen, weil sich ferner die Gase schon durch geringe Wärmeerhöhung so sehr ausdehnen, daß sie für gewöhnliche Zwecke nicht geeignet sind, und weil endlich die Flüssigkeiten zwischen diesen Extremen nicht allein eine geeignete Mitte halten, sondern das Quecksilber ganz besonders durch die Gleichförmigkeit seiner Ausdehnung innerhalb weiter Temperaturgrenzen vor anderen Flüssigkeiten ausgezeichnet ist.

Das Quecksilberthermometer besteht im wesentlichen aus einer feinen Glasröhre, welche an dem einen Ende kugel- oder birnenförmig erweitert (Kugel) und bis zu einer gewissen Höhe mit Quecksilber gefüllt ist. Das Quecksilber füllt die Erweiterung und einen Teil der engen Röhre, welche oberhalb des Quecksilbers luftleer gemacht und an ihrem oberen Ende zugeschmolzen ist. Wird die Kugel eines derartigen Instrumentes erwärmt, so sieht man das Quecksilber infolge der dadurch bewirkten Ausdehnung desselben in der Röhre in die Höhe steigen. Um dem Instrumente eine Gradeinteilung (Skala) zu geben, ermittelt man zuerst zwei feste Punkte, bis zu welchen das Quecksilber bei einer gewissen Erwärmung steigt und bei einer gewissen Abkühlung fällt. Zu diesem Behufe taucht man die Kugel des Instrumentes in schmelzendes Eis und macht einen feinen Teilstrich, um diese Stellung des Quecksilberfadens ein für allemal zu fixiren. Diesen Punkt nennt man Gefrierpunkt oder Eispunkt. Hierauf taucht man die Kugel des



Instrumentes in strömenden Wasserdampf. Die Folge ist ein rasches Steigen des Quecksilbers in der Röhre bis zu einem gewissen Punkte, der sich aber gleich bleibt, man mag den Versuch wiederholen, so oft man will. Man markirt ihn und nennt ihn Siedepunkt. Den Zwischenraum nun zwischen diesen beiden festen Punkten teilt man in 100 gleich grosse Teile oder Grade.

Indem die Teilstriche genau nach derselben Abstandsgrösse über den Siedepunkt und unter den Gefrierpunkt bei den Instrumenten fortgesetzt werden, erhält man die Gradeinteilung für die höheren und niederen Temperaturen, als die des kochenden Wassers und des schmelzenden Eises sind. Alle Grade über 0 werden mit + bezeichnet und auch wohl Wärmegrade genannt, während die unter 0 liegenden mit — bezeichnet und im gewöhnlichen Leben Kältegrade genannt werden.

Dieses hundertteilige Thermometer wurde um die Mitte des 18. Jahrhunderts von den Schweden Celsius und Stroemer vorgeschlagen; Celsius bezeichnete den Siedepunkt des Wassers mit  $0^{\circ}$ , während Stroemer die jetzt übliche Einteilung einführte, welche von der Temperatur des schmelzenden Eises als Normaltemperatur ausgeht.

Das hundertteilige Thermometer ist gegenwärtig das in der Wissenschaft allein übliche. Von veralteten Thermometerskalen seien hier erwähnt diejenige von Réaumur, welche den Zwischenraum zwischen Gefrierpunkt und Siedepunkt des Wassers in 80 Teile einteilt, und diejenige von Fahrenheit, welche nicht einmal bezüglich des Nullpunktes mit dem hundertteiligen Thermometer übereinstimmt. Von den Engländern noch mit Zähigkeit festgehalten, ist die Fahrenheit'sche Skala doch vom wissenschaftlichen Standpunkte aus eine hervorragend schlechte Gradeinteilung, weil sie von einem ganz willkürlichen Nullpunkte (—  $17,78^{\circ}$  Grad Celsius) ausgeht und den Schmelzpunkt des Eises ebenso willkürlich mit +  $32^{\circ}$  Grad bezeichnet.

Um Fahrenheit'sche Grade in Celsius'sche umzuwandeln, zieht man von der gegebenen Gradzahl 32 ab und multipliziert den Rest mit  $\frac{5}{9}$ . Um Réaumur'sche Grade in solche des hundertteiligen Thermometers umzurechnen, hat man die Zahl der Réaumur'schen Grade nur mit 5 zu multiplizieren und das Produkt durch 4 zu teilen. Was die absolute Grösse anbetrifft, so sind, abgesehen von den verschiedenen Nullpunkten, 9 Fahrenheit'sche Grade gleich 5 Celsius- oder 4 Réaumur-Graden.

Umrechnung veralteter Thermometerskalen auf Grade der hundertteiligen Skala.

Die Anwendung des Quecksilberthermometers findet in den Eigenschaften des Quecksilbers sowohl bei niederer als auch bei hoher Temperatur eine Grenze. Sinkt nämlich die Temperatur bis auf —  $39^{\circ}$ , so gefriert das Quecksilber, und steigt sie auf +  $320^{\circ}$ , so verdampft es in störendem Malse; es siedet bei  $357^{\circ}$ . Da der Schmelzpunkt des Quecksilbers eine von den äusseren Bedingungen fast ganz unabhängige Grösse ist, so sind Quecksilberthermometer unterhalb —  $39^{\circ}$  überhaupt nicht zu gebrauchen. Wohl aber lassen sich Quecksilberthermometer konstruiren, welche, wenn auch mit verminderter Genauigkeit, bis  $400^{\circ}$  und sogar bis  $550^{\circ}$  über Null anzeigen. Diese Instrumente sind mit Stickstoff unter etwa 10 Atmosphären Druck oder mit Kohlensäuregas unter etwa 20 Atmosphären Druck gefüllt. Unter so

starkem Drucke siedet das Quecksilber erst bei viel höherer Temperatur. Freilich erweicht bei so hohen Temperaturen bereits das sonst für Thermometerröhren vorzüglich geeignete Jenaer Geräteglas; man verwendet daher für diese Druckthermometer ein besonderes, schwer schmelzbares Borosilikatglas oder schließt das Quecksilber in ein Metallgefäß ein, mit dem ein gläsernes Kapillarrohr durch Verschraubung vollkommen dicht verbunden wird.

Kalium-  
natrium-  
thermo-  
meter.

Eine andere Flüssigkeit, welche zur Füllung von Thermometern für hohe Temperaturen verwendet werden kann, ist die bei  $-4\frac{1}{2}^{\circ}$  gefrierende Legirung von 23 Teilen Natriummetall mit 39 Teilen Kaliummetall, welche erst gegen  $650^{\circ}$  siedet. Diese Legirung dehnt sich anderthalbmal so stark aus als das Quecksilber, greift aber freilich auf die Dauer alle Glassorten etwas an.

Weingeist-  
thermo-  
meter.

Die mit Weingeist gefüllten Thermometer, welche für höhere Temperaturen gar nicht zu gebrauchen sind, aber für den Hausgebrauch wegen der Giftigkeit des Quecksilbers den Vorzug verdienen, geben die Temperatur noch weit unter dem Gefrierpunkte des Quecksilbers an.

Tempera-  
turmessung  
durch den  
Schmelz-  
punkt von  
Chloroform,  
von Metal-  
len und  
Legirungen.

In Ermangelung eines Weingeistthermometers ist mitunter ein Röhrchen mit Chloroform geeignet, um zu prüfen, ob eine sehr niedere Temperatur erreicht worden ist (z. B. durch eine Mischung von fester Kohlensäure mit Äther), da das Chloroform bei  $-83^{\circ}$  sofort erstarrt und oberhalb dieser Temperatur sich sogleich wieder verflüssigt. Ganz das nämliche Princip dient für die Messung hoher Temperaturen und ist, namentlich für die Zwecke der Keramik, systematisch ausgebildet worden. Soll beispielsweise die Temperatur in einem Ofen bestimmt werden, so bringt man auf Unterlagen von Schamotte kleine Schnitzel von verschiedenen Metallen hinein, von denen die einen zum Schmelzen kommen, während die anderen feuerfesteren unverändert bleiben. Indem man die Legirungen des Kupfers, Silbers, Goldes und Platins zu Hülfe nahm, hat man eine vollständige Skala geschaffen, welche es gestattet, die Temperaturen der Öfen bis zu den höchsten mit Gasfeuerung erreichbaren mit einer Genauigkeit von etwa  $50^{\circ}$  sehr schnell und bequem zu bestimmen (siehe nebenstehende Tabelle).

Dem gleichen Zweck dienen die Segerschen Normalkegel: kleine Tetraeder aus Thon oder aus mehr oder weniger leicht schmelzbaren Silikatmischungen. Eine ganz rohe Schätzung der in einem Ofen herrschenden hohen Temperaturen läßt sich übrigens bei einiger Übung auch aus den von den erhitzten Körpern ausgehenden verschiedenfarbigen Lichtstrahlen herleiten. Kommen nämlich schwer flüchtige Körper ins Glühen, so ist ihr Aussehen fast nur noch von der Temperatur, weniger von der Natur des glühenden Körpers abhängig. Man rechnet:

Beginnende Rotglut . bei $525^{\circ}$	Gelbglut . . . . . bei $1100^{\circ}$
Dunkelrotglut . . . . . „ $700^{\circ}$	Beginnende Weißglut „ $1300^{\circ}$
Hellrotglut . . . . . „ $950^{\circ}$	Volle Weissglut . . . . . „ $1500^{\circ}$ .

Thermo-  
elektrische  
Methode zur  
Bestimmung  
hoher Tem-  
peraturen.

An Stelle dieser mehr empirischen Hilfsmittel zur Schätzung hoher Temperaturen ist auf Grund der Arbeiten von Le Chatelier (1891) durch Heraeus ein viel genaueres Instrument in Gebrauch gekommen,

Metall bzw. Legirung	Schmelzpunkt Grad	Praktische Verwendung der betreffenden Temperatur in der Keramik
Cadmium . . . . .	315	} Glasfeuer.
Zink . . . . .	412	
Aluminium . . . . .	620	
800 Teile Silber, 200 Teile Kupfer	850	} Feuer für Schmelzfarben, Glanzgold und Polirgold.
950 " " 50 " "	900	
Feinsilber . . . . .	954	
400 Teile Silber, 600 Teile Gold	1020	} Feuer für Steingut.
Feingold . . . . .	1075	
950 Teile Gold, 50 Teile Platin	1100	
900 " " 100 " "	1130	
850 " " 150 " "	1160	
800 " " 200 " "	1190	
750 " " 250 " "	1220	
700 " " 300 " "	1255	
600 " " 400 " "	1320	
550 " " 450 " "	1350	
500 " " 500 " "	1385	} Feuer für Porzellan.
450 " " 550 " "	1420	
400 " " 600 " "	1460	
350 " " 650 " "	1495	
300 " " 700 " "	1535	
250 " " 750 " "	1570	
200 " " 800 " "	1610	
150 " " 850 " "	1650	
100 " " 900 " "	1690	
50 " " 950 " "	1730	
Platin, rein . . . . .	1775	

welches auch das Steigen und Fallen der Temperatur in einem beispielsweise auf Glühhitze gehaltenen Raume oder z. B. in einem durch flüssige Luft abgekühlten Gefäße ebenso bequem zu beobachten gestattet, wie dies mit den Quecksilberthermometern nur innerhalb gewisser Temperaturgrenzen möglich ist. Der wesentlichste Teil dieses Pyrometers besteht aus zwei an einem Ende mit einander verlöteten meterlangen Drähten, von denen der eine aus Platin, der andere aus Platinrhodium besteht. Die Lötstelle wird der zu messenden Temperatur ausgesetzt, die kalten Enden der Drähte aber werden mit einem Galvanometer verbunden, welches die Stärke des entstandenen Thermostromes und damit die Höhe der zu messenden Temperatur auf einer Skala abzulesen gestattet.

Als Norm für die Prüfung und Kalibrierung aller dieser Thermometer bedient man sich des Luftthermometers oder eines mit Wasserstoff oder einem andern bei niederen Temperaturen beständigen Gase gefüllten abgeschlossenen Gefäßes. Die praktische Beobachtung

Luftthermo-  
meter.

der Ausdehnung eines Gases zum Zweck der Temperaturmessung hat freilich aus den oben (Seite 28) angegebenen Gründen ihre großen Unbequemlichkeiten, aber alle Messungen mit den bisher beschriebenen Thermometern haben etwas Willkürliches an sich, weil die Ausdehnung der Flüssigkeiten mit steigender Temperatur, namentlich in der Nähe ihres Schmelzpunktes und ihres Siedepunktes, nicht gleichmäßig erfolgt. Von der dadurch entstehenden Unsicherheit wird man frei, wenn man ein Gas der Temperaturmessung zu Grunde legt; denn alle Gase im engeren Sinne (vollkommenen Gase) dehnen sich mit steigender Temperatur in der gleichen, ganz regelmäßigen Weise aus. Dieses Verhalten ist so ungemein wichtig, nicht nur für das Verständnis des überaus schwierigen Begriffes Temperatur, sondern auch für die Erkenntnis der Art und Weise, in der die kleinsten Teilchen (Moleküle) der Körper angeordnet sind, daß wir es im nachfolgenden einer näheren Betrachtung unterwerfen müssen.

Absolute  
Temperatur.

Wenn man das Luftthermometer als Normalthermometer der Temperaturmessung zu Grunde legt, so erscheint natürlich der Nullpunkt unserer gewöhnlichen Thermometer, der Schmelzpunkt des Eises, als ein ganz willkürlicher. Wir können uns von dieser Willkürlichkeit frei machen, wenn wir diejenige Temperatur als die doppelte einer beliebigen Anfangstemperatur betrachten, bei welcher das Gas den doppelten Raum einnimmt. Gehen wir beispielsweise von der Temperatur des schmelzenden Eises als Anfangstemperatur aus und erhitzen das Luftthermometer, bis das eingeschlossene Luftquantum den doppelten Raum einnimmt, so zeigt ein Quecksilberthermometer  $+ 273^{\circ}$ . Die Temperatur  $+ 273^{\circ}$  ist also nach absolutem Maße die doppelte von der Temperatur des schmelzenden Eises.

Absoluter  
Nullpunkt  
der Tempe-  
ratur liegt  
bei  $- 273^{\circ}$   
des Celsius-  
Thermo-  
meters.

Man kann die Messung mit dem Luftthermometer auch noch in einer etwas andern Weise ausführen, welche für hohe Temperaturen zu ganz denselben Werten führt, aber für sehr niedrige Temperaturen den Vorteil größerer Genauigkeit darbietet. Statt nämlich die Ausdehnung des im Thermometergefäße eingeschlossenen Gasquantums bei dem (ja doch ganz willkürlichen) Atmosphärendrucke zu bestimmen, können wir das Volumen dieses Gasquantums konstant halten und den Druck messen, den es bei einer bestimmten Temperatur ausübt. Bei der doppelten Temperatur messen wir dann den doppelten Druck, also z. B. beim Erhitzen von  $0^{\circ}$  auf  $+ 273^{\circ}$  steigt der Druck eines beliebigen, fest eingeschlossenen Gasquantums genau auf das Doppelte.

Der Nullpunkt der absoluten Temperaturskala, welcher auf der Skala von Celsius mit  $- 273^{\circ}$  zu bezeichnen wäre, bedeutet also einen Zustand, in welchem die Gase keinen Druck mehr auf die Gefäßwände ausüben. Da dieser Druck nur durch die Wärmebewegung der Gasmoleküle veranlaßt wird, so bezeichnet dieser Zustand in der That einen absoluten Nullpunkt der Temperatur, d. h. das Fehlen jeder Wärmebewegung. In Wirklichkeit können wir uns einem solchen nur nähern, ihn aber nie vollständig erreichen, da uns keine Mittel zu Gebote stehen, um den Molekülen der Körper jede

Eigenbewegung zu nehmen und die Übertragung einer solchen Wärmebewegung, z. B. von den Wänden des Gefäßes auf den Gefäßinhalt, völlig zu verhindern. Immerhin sind in den letzten Jahren die Hilfsmittel zur Erzielung sehr niedriger Temperaturen so außerordentlich vervollkommen worden, daß  $-200^{\circ}$  eine leicht erreichbare Temperatur genannt werden kann, und die Hoffnung besteht, bis auf eine Entfernung von wenigen Graden zum absoluten Nullpunkte vorzudringen. Die niedrigste Temperatur, welche bisher überhaupt erreicht worden ist (beim Verdampfen festen Wasserstoffs im luftleeren Raume), beträgt  $-257^{\circ}$ , ist also vom absoluten Nullpunkt noch um  $16^{\circ}$  entfernt.

Temperaturangaben, welche nach absolutem Maße gemacht werden, werden mit  $T$  bezeichnet, während man die Ablesungen am Celsius-Thermometer  $t$  zu nennen pflegt. Die Umrechnung ist eine sehr einfache:

$$T = t + 273^{\circ};$$

$$t = T - 273^{\circ}.$$

Die Angabe der Temperaturen nach absolutem Maße bringt außerordentliche Bequemlichkeit mit sich, da sich fast alle Gasgesetze dadurch sehr viel einfacher gestalten. Aber auch bei Flüssigkeiten hat man in neuerer Zeit eine Reihe von Gesetzmäßigkeiten entdeckt, bei denen der absolute Nullpunkt eine Rolle spielt. So vermutet man z. B., daß die Dichte der Flüssigkeiten beim absoluten Nullpunkte das Vierfache ihrer kritischen Dichte (S. 24) betrage.

Aus den im vorstehenden mitgeteilten Thatsachen und aus zahlreichen anderen Erscheinungen, die dem Gebiete der Physik angehören, lassen sich ganz bestimmte Schlüsse über die Natur der Gase ziehen. Wir haben oben gesehen, daß die Spannkraft der Gase, d. h. der Druck, welchen sie auf die Gefäßwände ausüben, lediglich von der Wärmebewegung ihrer Moleküle herrührt. Wir nennen nun dasjenige Gas ein ideales Gas, bei welchem die Bewegung der Moleküle eine geradlinige ist, und bei welchem der Raum, den die Moleküle einnehmen, sehr klein ist gegen den Raum, den das Gas einnimmt. Mecha-  
nische  
Wärme-  
theorie.

Ein mit einem solchen Gase angefüllter Raum ist vergleichbar mit einem Felde, auf welchem von allen Seiten her ein lebhaftes Feuer aus kleinkalibrigen Infanteriegewehren unterhalten wird. Vollkommen ideal ist kein wirkliches Gas, denn so klein die Gasmoleküle auch gegen die zwischen ihnen befindlichen leeren Zwischenräume sein mögen, einen gewissen Raum nehmen sie doch ein, wie sich daraus ergibt, daß das Volumen der Gase bei noch so großer Abkühlung doch niemals gleich Null wird, und eine gewisse Anziehungskraft, welche die Geradlinigkeit ihrer Flugbahnen beeinträchtigt, üben ebenfalls die Moleküle aller Gase auf einander aus; dies ersehen wir daraus, daß sie bei genügender Verlangsamung ihrer Fluggeschwindigkeit (Abkühlung) nicht mehr jeden beliebigen ihnen dargebotenen Raum ausfüllen (Übergang in den flüssigen oder festen Zustand). Aber alle Gase im engeren Sinne (vollkommene Gase) stehen doch dem Zustande eines idealen Gases, welcher der Rechnung sehr viel geringere Schwierigkeiten darbietet, recht nahe, so daß auf sie das oben gewählte Beispiel vom Infanteriefeuer ganz gut paßt. Der Raum, den die kleinkalibrigen Geschosse einnehmen, ist in der That sehr klein gegenüber der Größe des ganzen Schlachtfeldes, welches ihre Flugbahnen durchkreuzen, und diese Flugbahnen nähern sich um so mehr geraden Linien, je brisanter die Ladung ist. Ideales Gas.

Lebendige  
Kraft der  
Gasmole-  
küle.

Den Druck, welchen ein Gas auf die Wände des einschließenden Gefäßes ausübt, verursachen die Stöße seiner an die Wände anprallenden Moleküle. Er ist abhängig von dem Gewichte (der Masse) der Moleküle, das wir mit  $m$  bezeichnen wollen, und von ihrer Geschwindigkeit  $v$ . Wir würden aber einen großen Fehler begehen<sup>1)</sup>, wenn wir ihn mit  $m \cdot v$  bezeichnen wollten. Der Masse ist er freilich direkt proportional, nicht aber der Geschwindigkeit, sondern ihrem Quadrat. Denn wenn wir z. B. die Geschwindigkeit der Moleküle verdoppeln, so verdoppelt sich nicht nur die Wucht, sondern auch die Anzahl der Stöße; ein und dasselbe Molekül braucht dann nur die halbe Zeit, um von einer Wand zur andern zu fliegen und zum zweiten Male anzuprallen. Der Druck, den ein Gas ausübt, wird also durch  $m \cdot v^2$  gemessen; bei den Physikern ist es üblich, ihn nicht gleich  $m v^2$ , sondern gleich  $\frac{m v^2}{2}$  zu setzen. Das ist der bekannte Ausdruck für die

lebendige Kraft;  $mv$  nennt man dagegen die Bewegungsgröße.

Mißt man nun den Druck, den ein Gas auf die Flächeneinheit der Gefäßwand ausübt, und bestimmt man außerdem das Gewicht der Volumeinheit des Gases, welches ja die Summe der Gewichte aller seiner Moleküle ist, so kann man die Geschwindigkeit, mit der sich die Moleküle des Gases bewegen, berechnen. 1 ccm Wasserstoff wiegt, wie wir wissen, nur 0,000 09 g; diese kleine Masse muß eine sehr große Geschwindigkeit besitzen, um den etwa 1 kg pro Quadratcentimeter betragenden Druck auf die sechs Flächen des Würfels ausüben zu können. So legen die Moleküle des Wasserstoffgases bei einer Temperatur von 0° im Mittel einen Weg von 1859 m in der Sekunde zurück, diejenigen des Sauerstoffgases, welches fast 16 mal so schwer ist, nur 465 m, die des Kohlenoxydgases 497 m, die des Kohlendioxydgases 396 m.

Bunsens  
Methode.

Wichtiger noch als diese absoluten Zahlen selbst ist für uns der Umstand, daß diese Zahlenwerte in einer ganz bestimmten Beziehung zu dem specifischen Gewichte stehen, welches die verschiedenen Gase unter gleichen äußeren Umständen, z. B. unter Atmosphärendruck, zeigen. Ist ein Gas z. B. 16 mal so leicht als ein anderes, so ist die Geschwindigkeit, mit der sich seine Moleküle bewegen, viermal so groß. Diese Geschwindigkeiten der Moleküle kann man nach dem Vorgange von Bunsen auf überaus einfache Weise messen, indem man die Gase unter gleichen äußeren Umständen durch eine sehr feine Öffnung ausströmen läßt (S. 66). Je specifisch schwerer ein Gas ist, desto langsamer strömt ein und dasselbe Volumen durch die feine Öffnung aus, und zwar verhalten sich die Ausströmungsgeschwindigkeiten umgekehrt wie die Wurzeln aus den specifischen Gewichten. Das 16 mal so schwere Sauerstoffgas z. B. braucht viermal so viel Zeit als das Wasserstoffgas.

<sup>1)</sup> In diesen Fehler ist Julius Robert Mayer (1814 bis 1878) seinerzeit in der That verfallen.



Die Temperatur ist, wie aus dem Vorstehenden erhellt, gar kein direktes Maß für die Geschwindigkeit der Gasmoleküle. Diejenige Temperatur, bei welcher ein Gas die doppelte Molekulargeschwindigkeit besitzt, nennen wir nicht die doppelte, sondern die vierfache der Anfangstemperatur.

Damit z. B. das Sauerstoffmolekül in der Sekunde nicht 465 m, sondern 2.465 oder 930 m zurücklegt, müssen wir es von 0° ( $T = 273$ ) auf die vierfache absolute Temperatur ( $T = 1092$ ) oder dreimal 273, also 819° erhitzen. Dann zeigt das Gas den vierfachen Druck und die doppelte Ausströmungsgeschwindigkeit, als bei 0°. Oder wenn wir das Gas bei der hohen Temperatur sich auf das vierfache Volumen ausdehnen lassen, so zeigt es wieder Atmosphärendruck, aber nur die halbe Ausströmungsgeschwindigkeit als bei der Anfangstemperatur, weil seine Moleküle sich zwar doppelt so schnell bewegen, aber viermal so dünn gesät sind.

Ferner ergibt sich als notwendige und sehr wichtige Folge der besprochenen eigenartigen Struktur der Gase, daß alle Gase in gleichen Räumen unter gleichen äußeren Bedingungen gleich viel Moleküle enthalten, denn die Wärmebewegung teilt sich nach den Gesetzen der Mechanik von einem Molekül dem andern in der Weise mit, daß nach erfolgtem Temperaturausgleich nicht etwa alle Moleküle die gleiche Geschwindigkeit besitzen, sondern die gleiche lebendige

Kraft  $\frac{m \cdot v^2}{2}$ .

Mit dieser gleichen lebendigen Kraft erkämpft sich aber unter gleichen äußeren Bedingungen (gleichem Druck) jedes Molekül auch den gleichen Raum, indem die schweren Moleküle wesentlich durch die Wucht ihrer Stöße, die leichten aber durch deren Häufigkeit wirken. Diese Tatsache, daß sich in gleichen Räumen verschiedener Gase gleich viele Moleküle befinden, ist zuerst von Avogadro aufgefunden und zunächst für ein selbständiges Gesetz gehalten worden. Erst später hat man erkannt, daß dieses Gesetz eine notwendige Folge der mechanischen Grundeigenschaften der Gase ist.

Avogadro's Regel.

Das Gewicht der Moleküle der Gase ist somit direkt proportional dem spezifischen Gewichte der Gase.

Betrachtet man ein Gasvolumen  $V$ , welches unter Normalbedingungen einen Liter einnimmt, bei verschiedenen Drucken  $P$  und Temperaturen  $T$ , so sollte nach Boyle und Gay-Lussac unter allen Umständen

Formel von van der Waals.

$$VP = 0,003665 T$$

sein. Diese Gleichung müßte genaue Gültigkeit haben, wenn die Gasmoleküle gar keinen Raum einnehmen und gar keine anziehenden Wirkungen auf einander ausübten. In Wirklichkeit erhält man aus dem gemessenen Gasvolumen  $V$  den für die Kompression tatsächlich zur Verfügung stehenden Raum erst durch Abzug des von den Molekülen selbst eingenommenen Raumes  $v$  (Budde), und die kinetische Energie eines Gases wird durch den Druck  $P$  nicht ihrem vollen Umfange nach gemessen, da ein mit zunehmender Kompression wachsender Betrag für die Überwindung der Attraktion der Gasmoleküle verbraucht wird (van der Waals). Da dieser letztere Betrag also vom Volumen in hohem Grade abhängig ist, pflegt man ihn durch den

Ausdruck  $\frac{p}{v^2}$  zu messen. Man erhält also die Gleichung:

$$(V - v) \left( P + \frac{p}{v^2} \right) = 0,003\,665\,T.$$

Dieser Ausdruck giebt in der That das Verhalten eines Gases innerhalb weiter Druck- und Temperaturgrenzen sehr genau wieder und bestätigt damit die Richtigkeit der den Betrachtungen zu Grunde gelegten Anschauung über die Natur der Gase.

Konstanten  
der Gas-  
moleküle.

Durch diese und ähnliche Betrachtungen lassen sich die Konstanten der Gasmoleküle ermitteln. Für einige bekannte Gase mögen diese Zahlen, welche Maxwell berechnet hat, hier Platz finden.

	Wasser- stoffgas	Sauer- stoffgas	Kohlen- oxydgas	Kohlen- dioxyd
Specifische Gewichte (abgerundet) .	1	16	14	22
Mittlere Geschwindigkeit der Moleküle in Metern pro Sekunde . .	1859 m	465 m	497 m	396 m
Mittlerer Weg, den das Molekül zwischen zwei Zusammenstößen zurücklegt, in tausendstel Mikra	96,5 m $\mu$	56,0 m $\mu$	48,2 m $\mu$	37,9 m $\mu$
Anzahl der Zusammenstöße in Millionen pro Sekunde . . . . .	17 750	7646	9489	9720
Durchmesser der Moleküle in tausendstel Mikra . . . . .	0,58 m $\mu$	0,76 m $\mu$	0,83 m $\mu$	0,93 m $\mu$
Absolutes Gewicht des Moleküls in Grammen . . . . .	46 . 10 <sup>-25</sup>	736 . 10 <sup>-25</sup>	644 . 10 <sup>-25</sup>	1013 . 10 <sup>-25</sup>

Diese Zahlen können nur als angenäherte betrachtet werden, da unsere gegenwärtigen Kenntnisse zur ganz genauen Ermittlung der absoluten Masse der Moleküle nicht ausreichen. Es genügt aber für die Zwecke der Chemie vollkommen, die ungefähre Größenordnung der Moleküle zu kennen und zu wissen, daß dieselben äußerst klein sind, verglichen mit allen dem unbewaffneten oder bewaffneten Auge wahrnehmbaren Gegenständen, und daß außerdem die Dimensionen eines Gasmoleküls ziemlich klein sind gegen den Weg, welchen es von einem Zusammenstoße bis zu dem andern zurücklegt.

Von größter Wichtigkeit ist das Verhältniß der Gewichte der Moleküle, welches auf chemischem Wege mit sehr großer Genauigkeit ermittelt werden kann. Da sich bei näherer Untersuchung herausgestellt hat, daß das Molekül des Wasserstoffs kein ganz einfaches Molekül ist (vergl. S. 42), sondern noch aus zwei gleichen Teilen besteht, so bezieht man die Molekulargewichte aller Körper nicht auf Wasserstoff = 1, sondern auf Wasserstoff = 2. Den in obiger Tabelle wiedergegebenen specifischen Gewichten (1, 16, 14, 22) entsprechen also folgende Molekulargewichte:

Wasserstoff . . . . .	2	Kohlenoxyd . . . . .	28
Sauerstoff . . . . .	32	Kohlendioxyd . . . . .	44 .



Dies sind abgerundete Zahlen; die genauen Zahlen, auf welche es uns bei diesen allgemeinen Betrachtungen noch nicht ankommt, werden wir später ermitteln lernen.

Erst in neuerer Zeit ist es gelungen, auch die Molekulargewichte der flüssigen und festen Körper, welche schwer flüchtig sind, zu bestimmen. Wie van't Hoff gezeigt hat, braucht man solche Körper nur in einem indifferenten (die zu untersuchenden Körper nicht stofflich verändernden) Lösungsmittel aufzulösen, mit dieser Lösung ein geschlossenes Gefäß mit poröser Wand zu füllen und dieses Gefäß in ein größeres, mit demselben Lösungsmittel angefülltes zu versenken. Der gelöste Körper verhält sich dann in dem Gefäße wie ein Gas; seine Moleküle, in ihrer Wechselwirkung durch die Moleküle des indifferenten Lösungsmittels gehindert, bewegen sich unabhängig, wirken nur durch ihre Anzahl und üben auf die Wände des Gefäßes, wenn diese für das Lösungsmittel durchlässig, für den gelösten Körper aber undurchlässig sind, einen Druck aus, einer Schar kleiner Fische in einem ins Wasser versenkten geschlossenen Netze vergleichbar. Dieser Druck, welcher auch die bekannten Erscheinungen der Diffusion <sup>1)</sup> veranlaßt und, wie Pfeffer gezeigt hat, von der größten Bedeutung für die mechanischen Vorgänge im Pflanzen- und Tierkörper ist, wird als osmotischer Druck bezeichnet.

Berechnung  
des Mole-  
kular-  
gewichts  
flüssiger  
und fester  
Körper aus  
dem osmo-  
tischen  
Druck.

Der osmotische Druck des Blutes beträgt etwa 5 Atmosphären und ist gleich demjenigen einer Kochsalzlösung, die 6,5 g Salz im Liter enthält. Eine solche Lösung verhält sich daher indifferent gegen menschliche oder tierische Gewebe. In konzentrierten Salzlösungen schrumpfen die tierischen und pflanzlichen Zellen infolge des überwiegenden osmotischen Außendrucks, in reinem Wasser erfahren sie durch den osmotischen Innendruck eine Dehnung, die bei zarten Zellen zur Zerreißung führen kann. Sehr erheblich sind die osmotischen Drucke, welche konzentriertes Ammoniak oder Alkohol gegen Wasser ausüben. Schon der italienische Physiker G. B. Beccaria (1716 bis 1781) beobachtete, daß der osmotische Druck imstande ist, eine starke tierische Blase zu sprengen, wenn man ein mit Weingeist bis zum Rande gefülltes Gefäß mit der Membran zubindet und in Wasser versenkt.

Osmotischer  
Druck des  
Blutes.

Beträgt der osmotische Druck einer Lösung gerade eine Atmosphäre, so enthält die Lösung im Liter ebenso viele Moleküle des gelösten Stoffes, als ein Liter eines Gases Gasmoleküle enthält, und das Gewicht der gelösten Substanz ist dann direkt vergleichbar mit den

---

<sup>1)</sup> Selbst bei verhältnismäßig hohen osmotischen Drucken sind die Diffusionsgeschwindigkeiten gering. Durch einen Cylinder von 1 qcm Querschnitt und 1 cm Höhe gehen z. B. aus einer einprozentigen Zuckerlösung im Laufe eines ganzen Tages noch nicht  $\frac{1}{8}$  g Zucker hindurch, selbst wenn auf der einen Seite die Zuckerlösung, auf der andern das Wasser ständig erneuert wird. Hierin besteht also ein sehr auffallender Unterschied zwischen dem Verhalten einer Lösung gegen das Lösungsmittel und dem Verhalten eines Gases gegen den luftleeren Raum. Man pflegt die Langsamkeit, mit welcher die Diffusion sich vollzieht, damit zu erklären, daß die Teile des gelösten Stoffes beim Durchgange durch das Lösungsmittel einen sehr starken Reibungswiderstand zu überwinden haben.

Mol oder  
Gramm-  
molekül.

unter Atmosphärendruck gewogenen Gasmengen, die das gleiche Volumen einnehmen. Da nun 2 g Wasserstoff, 32 g Sauerstoff, 28 g Kohlenoxyd oder 44 g Kohlendioxyd bei Zimmertemperatur und mittlerem Luftdruck etwa 24 Liter einnehmen, so hat man ein Grammmolekül oder Mol irgend eines Körpers in 24 Litern einer beliebigen Flüssigkeit aufzulösen, um eine Lösung zu erhalten, deren osmotischer Druck gerade eine Atmosphäre beträgt. Lösungen, welche ein Grammmolekül oder Mol im Liter enthalten (Normallösung), üben also im allgemeinen gegen das reine Lösungsmittel einen osmotischen Druck von 24 Atmosphären bei Zimmertemperatur oder von 22,4 Atmosphären bei 0 Grad aus.

Ionen.

Dies trifft nur bei solchen Lösungen zu, welche den elektrischen Strom nicht leiten; die bei Elektrolyten auftretenden höheren osmotischen Drucke erklärt man sich durch Spaltung der Moleküle in elektrisch geladene Teilchen oder Ionen (vergl. das Schlusskapitel). Dabei darf man freilich nicht außer acht lassen, daß schon die Lehre vom osmotischen Drucke etwas Hypothetisches an sich trägt, insofern sie die bei den Gasen festgestellten Thatsachen ohne weiteres zur Erklärung der viel komplizirteren Vorgänge benutzt, die sich zwischen einer Lösung und dem reinen Lösungsmittel abspielen, wenn diese durch eine halbdurchlässige Wand getrennt sind. Der Druck, welchen ein fest eingeschlossenes Gasvolumen auf die Gefäßwände ausübt, kann freilich gar nicht anders erklärt werden als durch mechanische Stofswirkung der Gasmoleküle. Die Vorstellung, daß die Druckerscheinungen, welche man unter ganz bestimmten Bedingungen bei Lösungen beobachten kann, in ähnlicher Weise durch die aktive Bewegung der Moleküle des gelösten Körpers hervorgerufen werden, hat aber nichts Zwingendes; man kann diese Erscheinungen ebenso gut als die Folge einer Veränderung auffassen, welche das Lösungsmittel durch die Verunreinigung (Hinzufügung eines fremden, löslichen Körpers) erlitten hat. Was bei der Wechselwirkung zwischen einer Lösung und dem reinen Lösungsmittel thatsächlich beobachtet wird, ist lediglich ein mit mehr oder minder großer Kraft stattfindendes Eintreten des Lösungsmittels in die Lösung. Da wir nun in allen Flüssigkeiten Binnendrucke annehmen müssen (S. 20), welche nach Tausenden von Atmosphären zählen, so wird eine Verminderung der Oberflächenspannung um einige Atmosphären genügen, um ein so kräftiges Einströmen des reinen Lösungsmittels in die Lösung zu veranlassen, wie es thatsächlich beobachtet wird. Wenn wir also mit der sehr bequemen Hypothese vom osmotischen Drucke operiren, werden wir doch gut thun, uns gegenwärtig zu halten, daß es sich dabei im Grunde auch nur um eine jener Störungen in den Eigenschaften des Lösungsmittels handelt, wie sie bei planmäßiger Verunreinigung mit gewogenen Mengen eines löslichen Körpers vielfach beobachtet worden sind. In allen diesen Fällen hat sich herausgestellt, daß der zahlenmäßige Betrag der Störung proportional der Anzahl der störenden Teilchen ist, also umgekehrt proportional dem Molekulargewicht des gelösten Körpers. Voraussetzung ist dabei nur, daß der Körper beim Lösen nicht gespalten wird oder sonstige Veränderungen erleidet.

Bestimmung des  
Molekulargewichts  
durch Siedepunkts-  
erhöhung  
od. Gefrierpunktser-  
niedrigung  
von Lösungen.

Theoretisch läßt sich also das Molekulargewicht jedes festen oder flüssigen Körpers aus seinem osmotischen Drucke berechnen. Diese Art von Bestimmungen ist indessen nicht gerade sehr bequem, und man benutzt daher lieber einige andere Eigenschaften der Lösungen zur Molekulargewichtsbestimmung. Die physikalischen Konstanten eines Lösungsmittels, vornehmlich der Siedepunkt und der Schmelzpunkt,

ändern sich nämlich, wenn man in dem Lösungsmittel eine Substanz auflöst, und zwar proportional dem osmotischen Drucke des gelösten Körpers. So kann man denn auch aus den Störungen, welche die Verunreinigung eines Lösungsmittels mit gewogenen Mengen eines löslichen Körpers bei dem Krystallisiren oder Verdampfen des Lösungsmittels verursacht, das Molekulargewicht des beigemengten Körpers berechnen.

Bei den Metallen, welche uns als chemisch einfache Körper hier in erster Linie interessiren, haben Heycock und Neville die Molekulargewichte nach der Schmelzpunktmethode festgestellt. Als Lösungsmittel wurde besonders das Zinn, außerdem das Wismut, das Cadmium und das Blei angewandt. Es ergaben sich z. B. — wir geben nur einen Teil der Untersuchungen wieder — in allen diesen Lösungsmitteln übereinstimmend folgende Molekulargewichte:

Natrium . . . . .	23	Platin . . . . .	193
Kupfer . . . . .	63	Gold . . . . .	196
Palladium . . . . .	106	Thallium . . . . .	203
Silber . . . . .	107	Blei . . . . .	205.

Nur ein Teil der Metalle ist im Gaszustande bekannt; aus der Dampfdichte sind folgende Molekulargewichte bestimmt:

Natrium . . . . .	23	Cadmium . . . . .	111
Kalium . . . . .	39	Quecksilber . . . . .	199.
Zink . . . . .	65		

Doch nicht nur der Druck, welchen die Körper im Gaszustande und im gelösten Zustande auf die Gefäßswände ausüben, ist ein Maß für die ihnen innewohnende Wärmeenergie und damit ein Maß für die Größe ihrer Moleküle. Man kann auch direkt die Wärmemenge messen, welche notwendig ist, um ein bestimmtes Gewicht der Körper auf eine gewisse Temperatur zu bringen, und daraus Schlüsse auf ihre Molekulargröße ziehen.

Sowie die verschiedenen Körper in ihrem Vermögen, die Wärme zu leiten und fortzupflanzen oder abzugeben, sehr große Verschiedenheiten zeigen, so bedürfen sie auch, um sich um gleiche Temperaturunterschiede zu erwärmen, sehr verschiedener Wärmemengen. Specifische Wärme.

Um z. B. 1 kg Wasser von 0° bis auf 100° zu erwärmen, braucht man etwa das Dreißigfache derjenigen Wärmemenge, welche nötig ist, um 1 kg Quecksilber von 0° auf 100° zu erwärmen.

Die relativen Wärmemengen, welche erfordert werden, um eine bestimmte Gewichtseinheit der verschiedenen Körper um 1° oder von 0° auf 100° u. s. w. zu erwärmen, nennt man ihre specifische Wärme oder Wärmekapazität.

Wenn ich daher sage, die specifische Wärme des Eisens sei 0,111, so heißt das: Wenn 1 kg Wasser, um von 0° auf 1° erwärmt zu werden, eine Wärmemenge = 1 braucht, so ist diese Wärmemenge für 1 kg Eisen nur 0,111. Hieraus folgt die Bedeutung aller ähnlichen Angaben von selbst. Z. B. specifische Wärme des Quecksilbers 0,032, des Schwefels 0,2026 u. s. w.

Gewöhnlich setzt man die specifische Wärme eines Kilogramms Wasser = 1, d. h. man versteht darunter als Einheit diejenige Wärme, welche 1 kg Wasser nötig hat, um von 0° auf 1° erwärmt zu werden.

Aufser dieser grofsen Kalorie (abgekürzt Cal.) wird auch noch eine kleine Kalorie (abgekürzt cal.) und eine Ostwald'sche Kalorie K benutzt. Die kleine Kalorie ist die Wärmemenge, welche 1 g Wasser zur Erwärmung von 0° auf 1° braucht; die Ostwaldsche Kalorie aber diejenige Wärmemenge, welche 1 g Wasser abgibt, wenn es sich von 100° auf 0° abkühlt. 1 Cal. ist also genau gleich 1000 cal. und 1 K ungefähr, aber nicht genau gleich 100 cal.

Die Werte stimmen mit den nach anderen Methoden ermittelten, wie sie teilweise in den vorstehenden Tabellen bereits mitgeteilt worden sind, überein, und man hat die auf Wasser gleich 1 bezogene specifische Wärme nur in die Zahl 6,4 hineinzudividiren, um das Molekulargewicht des betreffenden Stoffes zu erhalten. Für die vollkommenen Gase erhält man dabei z. B. folgende Zahlen:

Wasserstoff . . . . .	2	Sauerstoff . . . . .	32
Helium . . . . .	4	Argon . . . . .	40
Neon . . . . .	20	Krypton . . . . .	82
Stickstoff . . . . .	28	Xenon . . . . .	128.

Bei den Metallen, die in grofser Zahl untersucht worden sind, erhält man die in folgender Tabelle zusammengestellten Werte. Auch einige Halbmetalle sind hier beigelegt, während andere fortgelassen sind, deren specifische Wärme mit wechselnder Temperatur nicht konstant bleibt.

Elemente	Molekulargewicht	Elemente	Molekulargewicht
Antimon . . . . .	120	Molybdän . . . . .	95
Arsen . . . . .	75	Natrium . . . . .	23
Blei . . . . .	205	Nickel . . . . .	58
Cadmium . . . . .	111	Osmium . . . . .	190
Eisen . . . . .	56	Palladium . . . . .	106
Gold . . . . .	196	Platin . . . . .	193
Indium . . . . .	113	Quecksilber . . . . .	199
Iridium . . . . .	192	Rhodium . . . . .	102
Jod . . . . .	126	Silber . . . . .	107
Kalium . . . . .	39	Tellur . . . . .	126
Kobalt . . . . .	58	Thallium . . . . .	203
Kupfer . . . . .	63	Wismut . . . . .	207
Lithium . . . . .	7	Wolfram . . . . .	183
Magnesium . . . . .	24	Zink . . . . .	65
Mangan . . . . .	55	Zinn . . . . .	118

Verhältnis  
der speci-  
fischen  
Wärmen bei  
konstantem  
Druck und  
konstantem  
Volumen.

Bei der Ermittlung der specifischen Wärme von Gasen ist noch ein besonderer Punkt von grofser Wichtigkeit. Die oben mitgeteilten Molekulargewichtszahlen werden erhalten, wenn man die Gase sich während der Erwärmung ausdehnen läfst, also ihre specifische Wärme

unter konstantem Aufsendruck bestimmt. Schließt man die Gase fest in ein geschlossenes Gefäß ein, so verbrauchen sie zur Erhöhung ihrer Temperatur eine viel geringere Wärmemenge, weil sie dabei nicht jene Arbeit zu leisten brauchen, die bei der Ausdehnung mit der Überwindung des Druckes verknüpft ist. Für ein ideales Gas kann man das Verhältnis dieser beiden Werte: der spezifischen Wärme bei konstantem Druck und der spezifischen Wärme bei konstantem Volumen, berechnen. Es ergibt sich das Verhältnis 5 zu 3, d. h.  $\frac{5}{3}$ , der zur Erhitzung eines eingeschlossenen Gasquantums notwendigen Wärmemenge sind weiter erforderlich, um die mit der Ausdehnung des Gases verbundene Arbeit zu leisten. Während nun das Quecksilbergas, das Helium, Neon, Argon, Krypton und Xenon sich in dieser Hinsicht vollkommen normal verhalten, zeigen die übrigen nicht metallischen Gase, und zwar selbst diejenigen, welche sonst in ihren Eigenschaften einem idealen Gase sehr ähnlich sind, außerordentlich starke Abweichungen.

Verhältnis der beiden speci- fischen Wärmen		Verhältnis der beiden speci- fischen Wärmen	
Helium . . . . .	1,67	Wasserstoff . . . . .	1,41
Neon . . . . .	1,67	Stickstoff . . . . .	1,41
Argon . . . . .	1,67	Sauerstoff . . . . .	1,40
Krypton . . . . .	1,67	Stickoxyd . . . . .	1,40
Xenon . . . . .	1,67	Kohlenoxyd . . . . .	1,41
Quecksilbergas . . . . .	1,67	Chlorwasserstoffgas . . . . .	1,42 .

Die Ursache für diese auffallende Erscheinung liegt darin, daß das Wasserstoffgas, das Stickgas, das Sauerstoffgas ebenso wie das Stickoxyd, das Kohlenoxyd und das Chlorwasserstoffgas nicht aus einfachen, sondern aus zusammengesetzten Molekülen bestehen und eine innermolekulare Bewegung besitzen, die mit der Temperatur stark zunimmt. Innere molekulare Bewegung.

Diese Betrachtungen gewinnen eine starke Stütze durch das Verhalten einer anderen Gruppe von Gasen, welche noch stärkere Abweichungen von der Theorie zeigen:

Verhältnis der beiden specifischen Wärmen	
Chlor . . . . .	1,30
Brom (gasförmig) . . . . .	1,29 .

Diese Gase, ebenso das Stickstofftetroxyd, verhalten sich aber auch schon beim Erhitzen anomal: sie nehmen bei hoher Temperatur an Volumen auffallend stark zu, ein Zeichen dafür, daß die Zahl der vorhandenen Moleküle zunimmt. Dies ist nicht anders erklärlich als durch die Annahme, daß die Moleküle dieser Gase infolge der stärkeren Wärmebewegung in einfachere Moleküle zerfallen. Bei dem Dampfe des dem Chlor und dem Brom sehr ähnlichen Jods läßt sich diese Zersetzung bei heller Glühhitze so weit treiben, daß sich aus dem Volumen des Joddampfes bei hoher Temperatur die Anwesenheit von genau doppelt so vielen Molekülen berechnet, als in dem Joddampfe bei mäßiger Temperatur vorhanden sind. Bei dem Chlor, Brom und Jod ist es also sofort klar, warum sie Unregelmäßigkeiten in der specifischen Wärme zeigen: ein erheblicher Teil der zugeführten Wärmeenergie wird dazu verbraucht, um die beiden Teilchen, welche erst zusammen ein Molekül dieser Körper ausmachen, für sich selbständig in Bewegung zu setzen, dadurch gewissermaßen das sie

Dissociation  
und  
Polymeri-  
sation von  
Gasmole-  
külen.

vereinigende Band zu lockern und schließlich die Sprengung des zusammengesetzten Moleküls in zwei einfache Moleküle zu bewirken. Diesen Vorgang bezeichnet man als Dissociation der Gasmoleküle; den bei der Abkühlung beobachteten entgegengesetzten Vorgang dagegen als Polymerisation. Die früher verbreitete Vorstellung, daß der Übergang aus dem gasförmigen Zustande in den flüssigen und von diesem in den festen in einer immer weitergehenden Polymerisation beruhe, hat sich durch neuere Untersuchungen von Guye, Ramsay und Shields, Fock, Schenck, Rothmund u. a. nicht bestätigt. Im Gegenteil sprechen viele Gründe dafür, daß die im gasförmigen oder flüssigen Zustande polymerisirten Moleküle beim Übergange in den starren Zustand unter dem Einflusse starker von Molekül zu Molekül wirkender Richtungskräfte wieder dissociiren. So deuten die auf S. 41 angegebenen Daten für Antimon, Arsen, Jod darauf hin, daß diesen Elementen im festen, metallglänzenden Zustande ein einfacheres Molekulargewicht zukommt, als bei ihrem Siedepunkte.

### Das Wesen der stofflichen Veränderung.

Die Aufgabe der Chemie und ihre Abgrenzung gegen verwandte Wissenschaften.

Seit Auguste Comte (1798 bis 1857) betrachtet man die Mathematik als die Grundlage aller exakten Wissenschaften. Comte hat uns eine Anordnung der Wissenschaften gegeben, welche vom Einfachen zum Zusammengesetzten vorschreitet. In dieser Anordnung folgt auf die Mathematik die Physik und auf diese die Chemie: drei Wissenschaften, deren jede vorhergehende die Vorstufe und Voraussetzung der nächsten bildet.

Die Mathematik operirt nur mit Zahl und Form. Von anderen durch unsere Sinne wahrnehmbaren Eigenschaften der Körper, wie Farbe, Härte, Schwere, sieht der Mathematiker völlig ab; er wird z. B. ein blaues Dreieck für kongruent mit einem roten Dreieck erklären, falls nur die Winkel und die Seitenlängen beider gleich sind.

Gebiet der  
Physik.

Die Physik beschäftigt sich dagegen mit allen diesen näheren Eigenschaften der Körper, welche durch Bewegungsvorgänge wahrgenommen und, wie ein näheres Studium lehrt, durch verschiedene Formen der Bewegung verändert werden können. Mit der grobsinnlichen Massenbewegung hat die Mechanik zu thun, mit einer feineren rhythmischen die Akustik. Mit noch feineren Arten der Bewegung, welche nicht mehr ohne weiteres als solche wahrgenommen werden können, beschäftigen sich die übrigen Teile der Physik: Arten der Bewegung, welche als Wärme und Licht oder als Elektrizität auftreten. Die Physik prüft nun, welche Zustandsänderungen diese Bewegungen an den Stoffen — so nennt man die Körper, wenn man auf Menge und Form keine Rücksicht nimmt — hervorbringen.

Wenn man z. B. eine Glas- oder Siegelackstange mit einem Tuche reibt, so erhält dadurch die Stange die Eigenschaft, leichte Körper, wie Papierschnitzel, Flaumfedern, Holundermarkkugeln und dergleichen mehr, an-



zuziehen. Die Stange hat aber im übrigen keine wahrnehmbare Veränderung erlitten. Glas ist Glas, Siegelack ist Siegelack geblieben, und bei der genauesten Untersuchung ist es nicht möglich, eine Veränderung des Wesens dieser Körper, ihrer äußeren Eigenschaften, ihres Gewichtes, ihrer Zusammensetzung zu entdecken. Diese einzige neue Eigenschaft endlich, welche Glas und Siegelack zeigen, wenn sie mit einem Tuche gerieben werden — leichte Körper anzuziehen — ist keine bleibende, sondern sie verliert sich nach kurzer Zeit.

Streicht man eine Stahlstange mit einem Magneten, so erhält der Stahl auf längere Zeit die Eigenschaft, eiserne Gegenstände anzuziehen; allein wir mögen die so behandelte Stahlstange wie auch immer untersuchen, es wird uns nicht gelingen, auch nur die geringste sonstige Veränderung des Stahles nachzuweisen. Er ist geblieben, was er früher war: Stahl, nur mit dem einzigen Unterschiede, daß er Eisen anzieht, welche Fähigkeit ihm früher abging. Durch Erhitzen kann ihm diese Eigenschaft wieder genommen werden.

Veränderungen, welche dem Gebiete der Physik angehören, haben demnach alle etwas Gemeinsames: nach dem Aufhören der Bewegung oder dem Zurückkehren in die frühere Bewegungsform bleibt keine wesentliche, stoffliche Änderung zurück.

Bei physikalischen Vorgängen bleibt die stoffliche Natur der Körper un-  
geändert.

Nicht nur der geworfene Stein, die in Schwingung versetzte Stimmgabel zeigen alle früheren Eigenschaften, wenn sie wieder zur Ruhe kommen, sondern auch das geschmolzene Eis, das verdampfte Wasser, das geglühte Platin, der elektrisch gemachte Schwefel oder Siegelack und die magnetisierten Stahlstäbe kehren in den ursprünglichen Zustand völlig zurück, wenn die eigentümlichen Arten der Bewegung, in der sie sich befanden, ihnen wieder genommen werden.

Wesentlich verschieden von diesen physikalischen Vorgängen sind diejenigen Prozesse, bei denen Stoffe mit ihren spezifischen Eigenschaften verschwinden und solche an ihrer Stelle erscheinen, die ganz anderer Natur sind. Diese Vorgänge der Stoffveränderung nennen wir chemische Vorgänge oder chemische Reaktionen.

Bei chemischen Reaktionen verschwinden Stoffe, und neue erscheinen an ihrer Stelle.

Wenn wir z. B. einen Körper, den wir später unter dem Namen Kalium näher kennen lernen werden, ein silberglänzendes, höchst merkwürdiges Metall, mit Wasser in Berührung bringen, so wird es augenblicklich jedermann klar, daß hier eine tiefgreifende Veränderung dieser beiden Körper, des Kaliums und des Wassers, vor sich geht. Das auf Wasser geworfene Kalium entzündet sich, brennt mit violetter Flamme, fährt auf der Wasseroberfläche zischend umher, und es entwickelt sich aus dem Wasser gleichzeitig eine Luftart, die, wenn man sie aufammelt, sich von der atmosphärischen Luft ganz verschieden zeigt; allmählich verschwindet das Kalium ganz, und man hat nun eine Flüssigkeit, welche nicht mehr reines Wasser ist. Sie schmeckt laugenhaft (wie verdünnte Seifensiederlauge) und hat unter anderm die Eigenschaft, das Rot gewisser Pflanzenfarben in Blau, das Gelb anderer in Braun zu verwandeln. Das Kalium ebenso wohl als das Wasser haben, indem sie mit einander in Berührung kamen, eine tiefgreifende Veränderung erfahren, so zwar, daß daraus ganz neue wesentlich verschiedene Körper entstanden sind.

Jedermann kennt die Veränderung, welche blankes Eisen oder Stahl in Berührung mit feuchter Luft erleidet. Längere Zeit letzterer ausgesetzt, verlieren Eisen und Stahl ihren Glanz. Sie bedecken sich allmählich mit einer braunroten, grobpulverigen Substanz, die wir Rost nennen. Dauert die Einwirkung lange genug, so kann alles Eisen in Rost verwandelt werden.

Rost aber ist nicht mehr Eisen, Rost zeigt keine einzige derjenigen Eigenschaften, welche für das Eisen charakteristisch sind. Hat man das Eisen, bevor die Luft darauf einwirkte, genau gewogen, und man wägt nach der Einwirkung den gebildeten Rost, vorausgesetzt, daß sämtliches Eisen in Rost verwandelt wäre, so findet man, daß der Rost schwerer wiegt als das Eisen, eine Thatsache, welche erst verhältnismäßig spät zu allgemeiner Anerkennung gelangte.

Phlogiston-  
theorie.

Schon im Altertum gab es freilich naturwissenschaftlich und technisch gebildete Leute, die richtig beobachteten, und denen solche Gewichtsveränderungen nicht entgehen konnten. Sie blieben jedoch in der Minderzahl, und ein Plato, der, als feinfühler Schöngest und glänzender Litterat berühmt geworden, sich ohne die gebührende Selbstbeschränkung und ohne die mindeste Kenntnis der namentlich in Ägypten damals schon hoch entwickelten Industrie leider auch ein Urteil in chemischen Dingen anmaßte, konnte Glauben finden mit seiner Behauptung: der Vorgang des Rostens bestehe in dem Entweichen eines im metallischen Eisen wirksamen Stoffes. Noch vor 200 Jahren hat Georg Ernst Stahl (1660 bis 1734) eine geistreiche, aber natürlich hinfällige Theorie der Verbrennung, die *Phlogistontheorie*, auf diese falsche Prämisse Platos gegründet.

In der That beruht die Bildung des Rostes aber darauf, daß das Eisen sich mit gewissen in der Luft enthaltenen Stoffen vereinigt und in dieser Verbindung dann das darstellt, was wir Rost nennen: einen vollkommen und bleibend neuen Körper. Es hat sonach das Eisen, indem es zu Rost wurde, eine tiefgreifende Veränderung aller seiner Eigenschaften erfahren.

Wenn wir Eisen in fein verteiltem Zustande, wie es bei den Metallarbeitern als sogenannte Eisenfeile abfällt, mit pulverigem Schwefel in einer Reibschale innig mengen, so erhalten wir am Ende ein Pulver, welches weder die äußeren Eigenschaften der Eisenfeile noch jene des Schwefels zeigt, so daß man auf den ersten Blick glauben könnte, es sei aus dem Eisen und dem Schwefel infolge ihrer gegenseitigen Einwirkung ein neuer Körper entstanden. Dem ist aber nicht so; denn sobald wir das scheinbar gleichförmige Pulver unter der Lupe oder dem Mikroskope betrachten, können wir ohne Schwierigkeit die einzelnen Schwefelteilchen von den Eisenteilchen unterscheiden und erkennen, daß, wenngleich sehr fein verteilt, doch der Schwefel Schwefel und das Eisen Eisen geblieben ist. Wenn wir ferner dieses innige Gemenge von Schwefel und Eisen mit Wasser übergießen, so sehen wir, daß der leichtere Schwefel sich in dem Wasser verteilt und allmählich, bei wiederholtem Erneuern und Abgießen des Wassers, vom Eisen getrennt werden kann, welches als ein schwererer Körper am Grunde des Gefäßes liegen bleibt.

Ganz anders aber gestaltet sich die Sache, wenn wir das innige Gemenge von Eisen und Schwefel gelinde erwärmen. Dann zeigt sich plötzlich eine sehr glänzende Feuererscheinung, und wenn dieselbe zu Ende ist, so ist in der nun schwarzen, zusammengebackenen Masse kein Eisen und kein Schwefel als solcher mehr enthalten; es ist durch die Einwirkung dieser beiden Körper auf einander bei erhöhter Temperatur ein ganz neuer Körper entstanden, welcher weder die Eigenschaften des Eisens noch jene des Schwefels, sondern ganz andere, nur ihm eigentümliche Eigenschaften besitzt.

Gebiet der  
Chemie

In das Gebiet der Chemie fallen also alle jene bei der Einwirkung der Stoffe auf einander stattfindenden Erscheinungen, welche von einer dauernden, tiefgreifenden Veränderung des Wesens der Körper, von einer materiellen Änderung ihrer Qualität begleitet sind, alle diejenigen Veränderungen, welche die Bildung neuer Körper anzeigen.



Wer eine fremde Sprache sich zu eigen machen will, muß vor allem ihre Elemente, er muß ihre Schriftzeichen, ihr Alphabet, er muß ihre Worte kennen lernen. Jede Wissenschaft hat eine ihr eigentümliche Sprache; die Schriftzeichen der Sprache der Naturwissenschaften sind gewisse Grunderscheinungen der Materie. Eine Reihe von Eigenschaften der Materie, eine Reihe von Erscheinungen, welche die Folge der gegenseitigen Einwirkung der Naturkörper auf einander sind, bilden das Alphabet der Chemie. Sowie das Studium jeder Sprache mit dem ihres Alphabetes beginnt, so auch das Studium der Chemie mit dem Studium ihres Alphabetes: gewisser Grunderscheinungen bei der Einwirkung der Körper auf einander. Der Name, welchen man diesen Grunderscheinungen giebt, ist ganz gleichgültig, er ist rein konventionell. Dem, der sie nicht kennt, ist er ein totes Wort, ganz wertlos für das Verständnis; dem, der sie kennt, ist dieser Name, er mag lauten wie er will, ein lebendiger, ein Inbegriff von Erscheinungen und Eigenschaften, die ihm in demselben Augenblicke vor das geistige Auge treten, in welchem er ihn ausspricht oder aussprechen hört. Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, Phosphor sind tote Worte für den, der die Eigenschaften dieser Körper nicht kennt; für den, der sie kennt, sind sie der Inbegriff dieser Eigenschaften.

Alphabet  
der Chemie.

Es ist die Aufgabe der Elementar- oder Experimentalchemie, den Anfänger mit den Grunderscheinungen bei der gegenseitigen Einwirkung der Körper bekannt zu machen, und zwar so weit es möglich ist durch das Experiment selbst, indem sie diese Erscheinungen wirklich hervorruft und vor Augen führt.

Aufgabe der  
Elementar-  
oder Ex-  
perimental-  
chemie.

In das Gebiet der Chemie fallen, wie bereits an Beispielen erläutert wurde, eine große Anzahl durch die wechselseitige Berührung hervorgerufener Veränderungen der Körper. Da wir aber unmöglich beurteilen können, ob durch die gegenseitige Berührung der Körper eine Veränderung derselben hervorgerufen wurde, wenn uns ihre Eigenschaften vor der Einwirkung unbekannt waren, so hat die Elementarchemie auch die Aufgabe, die Naturkörper überhaupt, ihren Ursprung, ihre Bildung, ihr Vorkommen, ihre allgemeinen Eigenschaften, ihre Zusammensetzung, ihre Gewinnung, endlich ihr Verhalten gegen andere Körper kennen zu lehren.

Die Grenzen der Chemie fallen mit denen der Welt zusammen, in der wir leben; denn wo Körper sind, da wirken sie auch auf einander ein, und eine Menge alltäglich vor unseren Augen stattfindender Vorgänge fällt in den Bereich der Chemie. Das Rauchen jeder Cigarre, das Leuchten der Gasflammen, das Brennen des Öles in unseren Lampen, der Kohlen im Ofen, das Kochen unserer Speisen, das Atmen — es sind Vorgänge, zu deren Verständnis die Chemie allein den Schlüssel liefert. Sehr wichtige Funktionen unseres Lebensprozesses, des Lebensprozesses der Pflanzen, das Wachsen und Gedeihen der letzteren und ihr Verhältnis zum Boden, die Bildung unserer Erdrinde, eine Menge

Allgemeine  
und ange-  
wandte  
Chemie.

von Gewerben und Fabrikationszweigen beruhen auf chemischen Gesetzen und Vorgängen. Die Chemie hat daher neben dem allgemeinen Interesse, welches sie darbietet, auch ein besonderes, und dem entsprechend unterscheidet man die allgemeine oder theoretische Chemie von der angewandten. Letztere nennt man auch technische Chemie, insoweit sie die Grundlage der zu mächtiger Entwicklung gelangten chemischen Industrie geworden ist. Diese angewandte Chemie zerfällt wieder in eine Anzahl einzelner Zweige: man unterscheidet z. B. die Technik der chemischen Grossindustrie im engeren Sinne, welche sich mit der Darstellung der zu Massenartikeln gewordenen Salze, Säuren und Alkalien beschäftigt, von der Hüttenchemie, die sich an den Bergbau anlehnt und die Gewinnung der Metalle und Metallpräparate auf pyrochemischem Wege zum hauptsächlichsten Gegenstande hat. Auch die Farbenchemie, die Parfümchemie, die Nahrungsmittelchemie, die Chemie der pharmaceutischen Präparate und Medikamente, sowie die Chemie der landwirtschaftlichen Produkte sind solche Zweige der angewandten Chemie.

In neuerer Zeit werden auch häufig die mit Hülfe des elektrischen Stromes erzeugten chemischen Umwandlungen als besonderes Kapitel unter dem Namen Elektrochemie zusammengefaßt. Die Elektrochemie gehört zum Teil zur allgemeinen und theoretischen Chemie, hat aber auch für einige Gebiete der angewandten Chemie, z. B. für die chemische Grossindustrie und für die Gewinnung der Metalle, eine große Bedeutung erlangt.

Auch die allgemeine oder theoretische Chemie zerfällt in eine Reihe von Unterabteilungen. Eine Anzahl von Erscheinungen, die auf dem Grenzgebiete zwischen Chemie und Physik liegen, werden unter dem Namen physikalische Chemie zusammengefaßt; außerdem unterscheidet man als besondere Zweige die analytische Chemie, die physiologische Chemie u. a. m.

Anorgani-  
sche und  
organische  
Chemie.

Eine weitere Unterscheidung der Chemie in anorganische und organische ist eine durch die historische Entwicklung unserer Wissenschaft gerechtfertigte. Die anorganische Chemie betrachtete zunächst die in der unbelebten Natur, dem sogenannten Mineralreiche, vorkommenden Materien, während sich die organische Chemie mit den in der belebten Natur sich findenden Körpern, mit den durch den Lebensprozeß der Pflanzen und Tiere gebildeten und andern aus diesen sich ableitenden Stoffen beschäftigte. Als man dann einsah, daß durch diesen Lebensprozeß wesentlich neue Bedingungen für den chemischen Umsatz durchaus nicht geschaffen werden, hat man doch aus Zweckmäßigkeitsgründen die Sitte beibehalten, die große Schar komplizirter Kohlenstoff- und Stickstoffverbindungen, welche zum Teil im Pflanzen- und Tierkörper eine wichtige Rolle spielen, als „organische Körper“ gesondert zu behandeln.

Die Abstammung und Bedeutung des Wortes „Chemie“ ist bis jetzt nicht mit voller Sicherheit festgestellt worden. Man hat an die griechischen Worte *χέω*, *cheo*, ich gielse, und *χυμός*, *chymos*, der Saft, gedacht; es ist aber sehr unwahrscheinlich, daß dieses Wort, welches bei altgriechischen Schriftstellern in den Formen *χημία*, *χημεία*, *χημειτική* vorkommt, wirklich griechischen Ursprungs ist. Viel wahrscheinlicher ist die zuerst von Alexander v. Humboldt ausgesprochene Ansicht, dass das Wort „Chemie“ von der Benennung abzuleiten sei, welche die Ägypter ihrem Lande gaben. Ägypten heißt nämlich *Chemi*, *Cham* oder *Chami*, das Land der schwarzen Erde, wie auch noch jetzt im Koptischen *cham* schwarz heißt. Chemie wäre sonach die Wissenschaft von *Chemi* oder dem schwarzen Lande, die Wissenschaft Ägyptens, des Landes, in welchem Chemie in der That mit besonderem Eifer betrieben wurde<sup>1)</sup>. Als die Araber die Erbschaft des alten Industrielandes Ägypten übernahmen, wurde dem Namen unserer Wissenschaft der arabische Artikel vorgesetzt; sie hieß von da an das Mittelalter hindurch Alchemie oder auch Alchymie. Später kehrte man zu dem einfachen Namen Chemie zurück.

Etymologie  
des Wortes  
Chemie.

### Grundgesetze des chemischen Umsatzes.

Bei den physikalischen Vorgängen bleibt das Gewicht der untersuchten Stoffe stets dasselbe. Anders bei chemischen Reaktionen. Wir wollen zwei einfache Fälle chemischer Umsetzung näher betrachten.

Das Magnesium ist ein weißes, leichtes Metall, welches durch seine Verwendung in der Photographie und in der Feuerwerkerei bekannt ist. Nähern wir ein Stück Magnesiumband einer Flamme, so verbrennt es mit lebhaftem Glanze und verwandelt sich in ein lockeres, weißes Pulver, welches man gebrannte Magnesia zu nennen pflegt.

Das „rote Präcipitat“ oder Quecksilberoxyd ist ein hochrotes, schweres Pulver. Erhitzen wir es stark in einem Reagirrohre oder in einer kleinen Retorte, so verschwindet das rote Pulver schließlic vollständig, indem sich an den kälteren Teilen des Glases Tropfen von metallischem Quecksilber niederschlagen.

In beiden Fällen ist der chemische Umsatz mit einer starken Gewichtsveränderung verbunden. Sammelt man die freilich sehr leicht verstäubende weisse Magnesia ohne Verlust, so erhält man aus 3 g Magnesium 5 g gebrannte Magnesia; von dem Quecksilberoxyd liefern dagegen 27 g nur 25 g Quecksilbermetall. Im ersten Falle ist eine starke Gewichtsvermehrung, im zweiten eine Gewichtsverminderung eingetreten, und die nähere Untersuchung zeigt, daß bei der Verbrennung des Magnesiums außer dem Magnesiummetall (3 g) auch noch eine gewisse Menge Sauerstoff der Luft (2 g) verschwunden, im zweiten Falle aber neben dem metallischen Quecksilber (25 g) auch noch eine

Bei chemischen Reaktionen treten Gewichtsveränderungen ein.

<sup>1)</sup> Auch das deutsche Wort „Schwarzkunst“ hat man auf denselben Ursprung zurückführen wollen, aber wohl mit Unrecht. Aus Nekromantie (der Kunst der Totenbeschwörung) scheint vielmehr lediglich durch Mißverständnis das Wort „Nigromantie“ entstanden zu sein, welches dann mit „Schwarzkunst“ verdeutscht wurde.

Wie gestalten sich die einfachsten chemischen Prozesse?

gewisse Menge Sauerstoffgas (2 g) entstanden ist. Merkwürdigerweise lehrt nun die Erfahrung, daß diese beiden Arten von Umsetzungen die einfachsten sind, welche in der Chemie vorkommen. Anscheinend wäre es doch ein sehr viel einfacherer Prozeß, wenn ein Körper verschwände und nur ein neuer Stoff an dessen Stelle aufträte; dies beobachtet man aber äußerst selten, meist nur bei höchst kompliziert zusammengesetzten Substanzen. In der Regel verschwinden mindestens zwei verschiedene Stoffe, wenn sich ein neuer Stoff bildet, oder wenn nur ein Stoff verschwindet, wie bei der Erhitzung des Quecksilberoxyds, so treten an dessen Stelle mindestens zwei neue Stoffe auf (das Quecksilbermetall und der Sauerstoff).

Dieser Umstand verdient als die erste grundlegende Erkenntnis über die Natur der chemischen Umsetzung ganz besonders hervorgehoben zu werden, denn im Verein mit den gleich zu besprechenden Gewichts- und Volumverhältnissen bildet dieser Thatbestand den sichersten Beweis für die Richtigkeit der Atomlehre, von deren Notwendigkeit bereits viele Beobachtungen mehr physikalischer Art, namentlich bei den Gasen und Dämpfen, uns überzeugt haben (S. 33 bis 42).

Synthetische und analytische Prozesse.

Wir haben also bereits bei den einfachsten chemischen Reaktionen zwei Arten wohl von einander zu unterscheiden:

1. aus zwei Stoffen bildet sich ein neuer Stoff (synthetischer Prozeß);
2. aus einem Stoff bilden sich zwei neue Stoffe (analytischer Prozeß).

Die Bildung der weißen Magnesia aus Magnesium und Sauerstoff ist also ein synthetischer Prozeß, die Entstehung des Quecksilbers und des Sauerstoffs aus dem roten Präcipitat dagegen ein analytischer Prozeß; Magnesium und Sauerstoff vereinigen sich zu weißer Magnesia, rotes Präcipitat zerfällt in Quecksilber und Sauerstoff. Die Gewichte des Magnesiums (3 g) und des Sauerstoffs (2 g) stehen in dem festen Verhältnisse 3 : 2 und sind zusammen gleich demjenigen der Magnesia (5 g), woraus sich für synthetische Prozesse folgendes Gesetz ergibt:

Die Gewichte der sich zu einem neuen Stoffe vereinigenden Substanzen stehen zu einander sowie zu dem Gewichte des gebildeten Stoffes in einem unveränderlichen Verhältnisse.

Bei analytischen Prozessen zeigen sich ganz analoge Gesetzmäßigkeiten; bei der als Beispiel angeführten Reaktion werden stets aus 27 g Quecksilberoxyd gerade 25 g Quecksilber und 2 g Sauerstoffgas erhalten, und allgemein gilt das Gesetz:

Die Gewichte der aus einem Stoffe gebildeten neuen Stoffe stehen zu einander sowie zu dem Gewichte des ursprünglichen Stoffes in einem unveränderlichen Verhältnisse.

Denken wir uns eine grössere Reihe von auf einander folgenden teils synthetischen, teils analytischen Prozessen, und greifen wir aus der Anzahl der in diese Reaktionen eintretenden Stoffe beliebig einen heraus und ebenso einen aus der Zahl der entstandenen Stoffe, so können wir die erläuterten Gesetzmässigkeiten in folgende allgemeine Form fassen:

Entsteht aus einem Stoffe durch chemische Umsetzung ein neuer, so steht das Gewicht des ursprünglichen Stoffes zu demjenigen des entstandenen in einem unveränderlichen Verhältnisse.

Die schärfsten Beweise für die Richtigkeit dieser Sätze hat der belgische Chemiker Stas durch eine Reihe bewundernswerter Untersuchungen erbracht. Derselbe Forscher, sowie auch neuerdings Lando, hat sehr genaue Beobachtungen darüber angestellt, daß die Summe der Gewichte vor einer chemischen Reaktion gleich der Summe der Gewichte nach derselben ist. Also bewährt sich auch bei chemischen Umsetzungen das allgemein gültige Gesetz von der Erhaltung der Materie (Unzerstörbarkeit und Unerschaffbarkeit des wägbaren Stoffes).

Erhaltung  
der Materie.

Wir haben oben bereits zwei Arten von chemischen Prozessen kennen gelernt, nämlich die analytischen oder zerlegenden Prozesse einerseits und die synthetischen oder aufbauenden Prozesse anderseits. Während wir durch synthetische Prozesse immer zu komplizierteren Körpern gelangen, liefern uns die analytischen Prozesse Stoffe, welche einfacherer Natur sind als das Ausgangsmaterial. Das Bleisulfat läßt sich z. B. in Bleiglätte und Schwefeltrioxyd spalten, die Bleiglätte wieder in Blei und Sauerstoff, das Schwefeltrioxyd in Schwefel und Sauerstoff. Bald gelangen wir aber zu einer Grenze: wir erhalten Stoffe, welche sich analytischen Prozessen nicht mehr unterwerfen lassen, also chemisch nicht mehr zerlegt werden können. Diese Stoffe, von denen es nur eine ganz beschränkte Anzahl giebt, bezeichnen wir als Grundstoffe oder Elemente. Man kennt gegenwärtig 77 solcher chemischer Elemente, hat aber Grund anzunehmen, daß die Zahl der wirklich vorhandenen chemischen Elemente etwas grösser ist. Die Thatsache nämlich, daß noch in den letzten Jahren neue chemische Elemente entdeckt worden sind, welche sich durch die Seltenheit ihres Vorkommens bis dahin der Wahrnehmung entzogen hatten, läßt darauf schliessen, daß auch in der Zukunft noch weitere Entdeckungen seltener Elemente bevorstehen (vergl. hierüber auch das Kapitel über das periodische System der Elemente am Schlusse dieses Buches). Wir können demnach die Zahl der auf der Erde vorhandenen Elemente auf ungefähr 100 schätzen, eine genaue Zahl läßt sich bis jetzt nicht angeben. Die Namen der bisher bekannten Elemente, mit den als Abkürzung benutzten Zeichen und mit den Zahlen, welche die Gewichte ihrer kleinsten Teile oder Atome angeben, sind in der nachstehenden Tabelle in alphabetischer Ordnung zusammengestellt.

Elemente  
und Verbindungen.

Name des Elementes	Zeichen	Atom- gewicht	Name des Elementes	Zeichen	Atom- gewicht
Aluminium . . . . .	Al	27,1 26,91	Nickel . . . . .	Ni	58,41
Antimon . . . . .	Sb	119,52	Niob (Kolumbium)	Nb	93,02
Argon . . . . .	Ar	39,70	Osmium . . . . .	Os	189,55
Arsen . . . . .	As	74,45	Palladium . . . . .	Pd	106,00
Baryum . . . . .	Ba	136,39	Phosphor . . . . .	P	30,75
Beryllium . . . . .	Be	9,01	Platin . . . . .	Pt	193,41
Blei . . . . .	Pb	205,36	Praseodym . . . . .	Pr	139,41
Bor . . . . .	B	10,86	Quecksilber . . . . .	Hg	198,50
Brom . . . . .	Br	79,34	Rhodium . . . . .	Rh	102,23
Cadmium . . . . .	Cd	111,55	Rubidium . . . . .	Rb	84,75
Cäsium . . . . .	Cs	131,89	Ruthenium . . . . .	Ru	100,91
Calcium . . . . .	Ca	39,76	Samarium . . . . .	Sa	149,20
Cer . . . . .	Ce	138,00	Sauerstoff . . . . .	O	15,88
Chlor . . . . .	Cl	35,18	Scandium . . . . .	Sc	43,78
Chrom . . . . .	Cr	51,74	Schwefel . . . . .	S	31,83
Eisen . . . . .	Fe	55,60	Selen . . . . .	Se	78,58
Erbium . . . . .	Er	164,70	Silber . . . . .	Ag	107,11
Fluor . . . . .	F	18,91	Silicium . . . . .	Si	28,18
Gadolinium . . . . .	Gd	155,57	Stickstoff . . . . .	N	13,93
Gallium . . . . .	Ga	69,50	Strontium . . . . .	Sr	86,95
Germanium . . . . .	Ge	71,93	Tantal . . . . .	Ta	181,45
Gold . . . . .	Au	195,74	Tellur . . . . .	Te	127,10
Helium . . . . .	He	4,00	Terbium . . . . .	Tb	158,80
Indium . . . . .	In	113,10	Thallium . . . . .	Tl	202,61
Iridium . . . . .	Ir	191,66	Thor . . . . .	Th	230,80
Jod . . . . .	J	125,89	Thulium . . . . .	Tu	169,40
Kalium . . . . .	K	38,82	Titan . . . . .	Ti	47,79
Kobalt . . . . .	Co	59,07	Uran . . . . .	U	237,77
Kohlenstoff . . . . .	C	11,91	Vanadin . . . . .	V	50,99
Krypton . . . . .	Kr	81,60	Wasserstoff . . . . .	H	1,00
Kupfer . . . . .	Cu	63,12	Wismut . . . . .	Bi	206,54
Lanthan . . . . .	La	137,59	Wolfram . . . . .	W	183,00
Lithium . . . . .	Li	6,97	Xenon . . . . .	Xe	128,00
Magnesium . . . . .	Mg	24,10	Ytterbium . . . . .	Yb	171,88
Mangan . . . . .	Mn	54,57	Yttrium . . . . .	Y	88,35
Molybdän . . . . .	Mo	95,26	Zink . . . . .	Zn	64,91
Natrium . . . . .	Na	22,88	Zinn . . . . .	Sn	118,10
Neodym . . . . .	Nd	142,52	Zirkon . . . . .	Zr	89,72
Neon . . . . .	Ne	20,30			

Unsichere  
Elemente.

Unsichere Elemente sind das Victorium, mit dem von Crookes ver-  
muteten Atomgewichte 117, das Radium (Atomgewicht 146), das Polo-  
nium (Curie) und Actinium (Debiere) als angebliche Bestandteile  
radioaktiver Substanzen, ferner das dem Cer und Lanthan ähnliche Decipium,  
das Lucium (Schützenberger), das Russium (Chruschtschoff), das



Dysprosium und das Holmium. Endlich glaubt Lecoq de Boisbaudran aus dem Terbium ein neues Element abgeschieden zu haben, welches er mit  $Z\alpha$  bezeichnet; wenn diese Beobachtung zutreffend ist, würde das Terbium als Grundstoff zu streichen sein. Für das nach Entfernung von  $Z\alpha$  übrigbleibende Element schlägt Lecoq de Boisbaudran statt dessen die Bezeichnung  $Z\beta$  vor.

Derartige auf spärliches Material gegründete Angaben sind aber mit großer Vorsicht aufzunehmen, da selbst ausgezeichnete Forscher sich bei Ankündigung neuer Grundstoffe nicht selten geirrt haben. So wurde das Didym nicht nur von Mosander 1842 als neuer Grundstoff beschrieben, sondern auch von Marignac, Hermann, Cleve, sowie von Hillebrand und Norton ziemlich eingehend untersucht, bis endlich Auer von Welsbach fand, daß die anscheinend einheitlichen Didymsalze aus einer Mischung grüner Praseodymsalze mit den amethystfarbenen Neodymsalzen bestehen. Chruschtschoff will sogar noch ein Glaukodym daraus isoliert haben. Ferner ist das Mosandrium später als ein Gemenge von Terbium, Gadolinium und Samarium erkannt worden; das Krüfs'sche Gnomium war wohl einfach Magnesium und das von Brugh angekündigte Ätherion nach den unabhängigen Untersuchungen von Crookes und von Dorn gar nur Wasserdampf.

Alle übrigen chemischen Stoffe, außer den 77 in obiger Tabelle enthaltenen, werden als Verbindungen derjenigen Grundstoffe bezeichnet, aus denen sie sich durch synthetische Prozesse bilden, und in die sie durch analytische Prozesse gespalten werden können. So sind wir z. B. berechtigt, die oben erwähnte weißse Magnesia eine Verbindung von Magnesium und Sauerstoff zu nennen, weil sie sich aus diesen beiden Elementen durch eine synthetische Reaktion bildet; mit demselben Rechte nennen wir aber auch das rote Präcipitat eine Verbindung von Quecksilber und Sauerstoff, weil es durch eine analytische Reaktion in diese beiden Elemente zerfällt.

Die Grundstoffe, welche durch keinen analytischen Prozeß zerlegt werden können, unterscheiden sich auch bei synthetischen Reaktionen sehr wesentlich von den chemischen Verbindungen. Wirken zwei Grundstoffe auf einander ein, so entsteht eine Verbindung, wie z. B. die Magnesia aus Magnesiummetall und Sauerstoff. Wirkt dagegen ein Grundstoff auf eine Verbindung ein, so kann zwar auch eine einfache Addition eintreten, dies ist aber nur ein seltener Fall. In der Regel tritt eine Substitution ein, welche zur Bildung von zwei verschiedenen Stoffen Veranlassung giebt. Das ist sehr wichtig für die Entscheidung der Frage, ob ein chemischer Stoff als Verbindung oder als Element zu bezeichnen ist.

So hat es z. B. sehr lange gedauert, bis man gelernt hat, die Flußssäure in ihre Elemente (Fluor und Wasserstoff) zu zerlegen; die Flußssäure setzte jedem analytischen Prozesse, den man mit ihr auszuführen bestrebt war, den hartnäckigsten, erst neuerdings durch Moissan überwundenen Widerstand entgegen. Trotzdem ist es keinem Chemiker eingefallen, die Flußssäure als einen Grundstoff zu bezeichnen; denn wenn man Natriummetall auf die Flußssäure einwirken läßt, so entsteht nicht etwa eine Verbindung der Flußsäure mit Natrium, sondern das Natrium ersetzt den Wasserstoff in der Flußsäure, und durch diesen Substitutionsvorgang entstehen gleichzeitig zwei verschiedene Stoffe: Wasserstoffgas neben Fluornatrium.

Angebliche Grundstoffe.

Es giebt verschiedene Arten synthetischer Prozesse:

Addition,

Substitution

und  
doppelter  
Umsatz.

Auch wenn zwei Verbindungen auf einander einwirken, kann eine komplizirtere Verbindung das ausschließliche Reaktionsprodukt sein; in den meisten Fällen tritt aber doppelte Umsetzung ein, welche wieder zur Bildung zweier verschiedener Stoffe führt.

So bildet sich aus Chlorsilber und Jodkalium Jodsilber und Chlorkalium, aus Quecksilberoxyd und Zinkchlorid Quecksilberchlorid und Zinkoxyd, aus Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure Schwefel und Wasser, aus Bleiglätte und Bleiglanz metallisches Blei und Schwefeldioxyd.

Grundstoffe  
verhalten  
sich bei  
chemischen  
Reaktionen  
ganz anders  
als Verbin-  
dungen.

Das Merkmal der Grundstoffe im Gegensatz zu den Verbindungen besteht also darin, daß ein Element analytischen Prozessen gar nicht unterworfen werden kann, und daß zwei Elemente, einem synthetischen Prozesse unterworfen, stets nur zur Bildung eines neuen Stoffes führen, welcher nie ein Element, sondern stets nur eine Verbindung sein kann.

Eine scheinbare Ausnahme von dem Satze, daß bei der Verbindung zweier Elemente nur ein neuer Stoff entsteht, wird auf Seite 56 durch das Gesetz der multiplen Proportionen erklärt werden.

Verbreitung  
der chemi-  
schen Ele-  
mente.

Hinsichtlich der Häufigkeit ihres Vorkommens sind die chemischen Elemente von einander ganz außerordentlich verschieden. Nachstehende Tabelle, die sich im wesentlichen auf die Berechnungen von F. W. Clarke stützt, giebt ein Bild von der Verbreitung der 18 häufigsten Grundstoffe:

	Feste Erd- kruste	Weltmeer	Mittel, ein- schliesslich der Atmosphäre
Sauerstoff . . . . .	47,29 Proc.	85,79 Proc.	49,98 Proc.
Silicium . . . . .	27,21 "	— "	25,30 "
Aluminium . . . . .	7,81 "	— "	7,26 "
Eisen . . . . .	5,46 "	— "	5,08 "
Calcium . . . . .	3,77 "	0,05 "	3,51 "
Magnesium . . . . .	2,68 "	0,14 "	2,50 "
Natrium . . . . .	2,36 "	1,14 "	2,28 "
Kalium . . . . .	2,40 "	0,04 "	2,23 "
Wasserstoff . . . . .	0,20 "	10,67 "	0,94 "
Titan . . . . .	0,33 "	— "	0,30 "
Kohlenstoff . . . . .	0,22 "	— "	0,21 "
Chlor . . . . .	0,01 "	2,08 " <sup>1)</sup>	0,15 "
Phosphor . . . . .	0,10 "	— "	0,09 "
Mangan . . . . .	0,08 "	— "	0,07 "
Schwefel . . . . .	0,03 "	0,09 "	0,04 "
Baryum . . . . .	0,03 "	— "	0,03 "
Stickstoff . . . . .	0,01 "	— "	0,02 "
Chrom . . . . .	0,01 "	— "	0,01 "
	100,00 Proc.	100,00 Proc.	100,00 Proc.

<sup>1)</sup> Einschliesslich 0,008 Proc. Brom.



In dieser Tabelle über die chemische Zusammensetzung unserer Erde sind alle diejenigen Mengen, welche weniger als  $\frac{1}{100}$  Proz. der gesamten Erdmasse betragen, vernachlässigt. Auch im übrigen sind die Zahlen, die größtenteils auf Schätzung beruhen, nur als angenäherte und nicht absolut feststehende zu betrachten. Aber auch mit dieser Einschränkung bleibt die Zusammenstellung sehr lehrreich. Sie zeigt, daß ein einziges Element, der Sauerstoff, dem Gewichte nach fast die Hälfte aller dem Menschen zugänglichen Stoffmassen ausmacht, und ein zweites Element, das Silicium, wieder mehr als die Hälfte des noch übrig bleibenden Anteils. Nach ganzen Prozenten nehmen dann nur noch die sechs Metalle Aluminium, Eisen, Calcium, Magnesium, Kalium und Natrium an der Zusammensetzung unserer Erdrinde teil, während die übrigen genannten Grundstoffe nur Zehntelprocente oder gar nur Hundertstelprocente des Ganzen ausmachen. Im Ganzen finden aber nur 18 Elemente in der Tabelle Platz, während die übrigen 59 Elemente alle zusammen genommen noch nicht  $\frac{1}{100}$  Prozent vom Gewicht der Erdkruste ausmachen. Diese so außerordentlich ungleichmäßige Häufigkeit der Elemente macht es verständlich, daß diejenigen Grundstoffe, welche nur ganz sporadisch und in minimalen Mengen auftreten, erst sehr spät entdeckt worden sind und zum Teil noch der genauen Charakterisirung harren (vergl. S. 50).

Nachdem wir die Erkenntnis gewonnen haben, daß sich unter den chemischen Körpern Grundstoffe befinden, welche nach ihrem Verhalten und ihren Eigenschaften streng von den Verbindungen zu unterscheiden sind, erscheinen die auf S. 48 erörterten Gesetzmäßigkeiten des chemischen Umsatzes in einem neuen Lichte. Die Gewichtsmengen, in denen sich die Elemente mit einander vereinigen, gewinnen ein ganz besonderes theoretisches Interesse insofern, als sie uns über die speciellen Eigenschaften der Elemente etwas Bestimmtes aussagen, und ein hervorragendes praktisches Interesse knüpft sich gleichzeitig an die Frage: wieviel von einem bestimmten Grundstoffe muß angewendet werden, um eine gewisse Menge einer Verbindung zu erhalten?

Stöchiometrie.

Derjenige Teil unserer Wissenschaft, welcher über die Gewichtsverhältnisse beim chemischen Umsatze Auskunft giebt, wird als Stöchiometrie bezeichnet (vom griechischen *στοιχείον*, *stoicheion*, der Bestandteil). Der Grundsatz der Stöchiometrie leitet sich direkt von den auf S. 48 entwickelten Grundregeln des chemischen Umsatzes ab, stützt sich ebenso wie jene ausschließlich auf die durch tausendfältige experimentelle Prüfung gewonnenen Erfahrungsthat-sachen und lautet:

Stöchiometrisches Grundgesetz:

Das Gewichtsverhältnis der in einer chemischen Verbindung enthaltenen Bestandteile ist ein unveränderliches; wenn Körper sich zu neuen zusammengesetzten Körpern vereinigen, so geschieht dies stets nach bestimmten, unveränderlichen relativen Gewichtsmengen ihrer Bestandteile.

Alle Körper vereinigen sich in bestimmten unveränderlichen Gewichtsverhältnissen zu chemischen Verbindungen.

Gerade in dieser Unveränderlichkeit der Gewichtsverhältnisse der Bestandteile liegt ein sehr bezeichnender Unterschied einer chemischen Verbindung und eines Gemenges, in welchem die Bestand-

teile in veränderlichen, ganz unbestimmten und willkürlichen Verhältnissen zugegen sein können.

So vereinigen sich Chlor und Wasserstoff, zwei Elemente, zu einer chemischen Verbindung, welche wir Chlorwasserstoff nennen. Bestimmen wir das Gewichtsverhältnis, in welchem die beiden Elemente in dieser Verbindung enthalten sind, so finden wir es, wir mögen den Chlorwasserstoff analysiren, so oft wir wollen, stets unveränderlich: stets vereinigen sich zu 36,2 Gewichtsteilen Chlorwasserstoff 1 Gewichtsteil Wasserstoff und 35,2 Gewichtsteile Chlor. Im Zinnober, einer Verbindung von Quecksilber und Schwefel, sind die beiden Elemente stets in dem Gewichtsverhältnis von 4 Gewichtsteilen Schwefel auf 25 Gewichtsteile Quecksilber enthalten.

Das Gewichtsverhältnis, in welchem die Bestandteile sich in einer chemischen Verbindung finden, ist aber auch dasjenige, in welchem allein die chemische Vereinigung der Bestandteile zu der neuen chemischen Verbindung erfolgt.

Bringen wir daher, wenn wir chemische Verbindungen erzeugen wollen, ihre Bestandteile unter sonst geeigneten Bedingungen genau in dem richtigen Gewichtsverhältnisse zusammen, so vereinigen sie sich geradeauf. Wenn wir also z. B. Chlorwasserstoff erzeugen wollen, so müssen wir auf 35,2 Gewichtsteile Chlor 1 Gewichtsteil Wasserstoff nehmen oder, was dasselbe ist, auf 70,4 Gewichtsteile Chlor 2 Gewichtsteile Wasserstoff u. s. f. Was geschieht aber, wird man vielleicht fragen, wenn man zwei Körper, die sich mit einander zu einer chemischen Verbindung vereinigen können, nicht in den Gewichtsverhältnissen zusammenbringt, in welchen allein die Vereinigung erfolgt? Es vereinigen sich dann nur solche Mengen der Bestandteile, welche dem gedachten Gewichtsverhältnisse entsprechen, und das übrige bleibt unverbunden.

Wenn wir z. B. 2 Gewichtsteile Wasserstoff mit 35,2 Gewichtsteilen Chlor zusammenbringen, so vereinigt sich 1 Gewichtsteil Wasserstoff mit den 35,2 Gewichtsteilen Chlor, und 1 Gewichtsteil Wasserstoff bleibt übrig. Nehmen wir auf 1 Gewichtsteil Wasserstoff 38,7 Gewichtsteile Chlor, so bleiben 3,5 Gewichtsteile Chlor unverbunden.

Man hat aber stets festzuhalten, daß die Gewichtszahlen, in welchen sich die Körper mit einander vereinigen, keine absoluten, sondern nur relative, d. h. Verhältniszahlen sind, daß man daher, um Chlorwasserstoff zu bilden, nicht nötig hat, gerade 1 g Wasserstoff und 35,2 g Chlor zu nehmen, sondern nur Gewichtsmengen, welche diesem Verhältnis entsprechen. Wenn man 35,2 kg Chlor mit 1 kg Wasserstoff zusammenbringt, so erhält man daraus 36,2 kg Chlorwasserstoff. Nimmt man 70,4 kg Chlor und 2 kg Wasserstoff, so erhält man 72,4 kg Chlorwasserstoff; nimmt man  $2\frac{3}{4}$  kg Wasserstoff und  $97\frac{1}{4}$  kg Chlor, so erhält man 100 kg Chlorwasserstoff.

Alles hier Gesagte gilt natürlich nicht bloß von den beispielsweise angeführten chemischen Verbindungen, sondern von allen überhaupt.

Eine weitere Betrachtung der gewichtlichen Gesetzmäßigkeiten bei chemischen Vorgängen ergibt, daß:

Die Gewichtsmengen, in welchen sich die Elemente mit einander vereinigen, dieselben sind, in welchen sie sich in Verbindungen gegenseitig vertreten, oder dazu in einem einfachen Verhältnis stehen.

Das Gewichtsverhältnis, in welchem sich die Körper vereinigen, ist auch dasjenige, in welchem sie sich in Verbindungen gegenseitig vertreten, oder steht dazu in einem einfachen Verhältnis.

Wasserstoff und Jod vereinigen sich in dem Verhältnis von 1 Gewichtsteil Wasserstoff und 125,9 Gewichtsteilen Jod zu einer Verbindung, die wir Jodwasserstoff nennen; lassen wir auf diesen Körper Chlor einwirken, ein Element, von welchem sich 35,2 Gewichtsteile mit 1 Gewichtsteil Wasserstoff vereinigen, so beobachten wir in der That, daß an die Stelle der 125,9 Gewichtsteile Jod 35,2 Gewichtsteile Chlor treten, welche sich mit dem 1 Gewichtsteile Wasserstoff zu Chlorwasserstoff vereinigen.

Die Zahlen 125,9 und 35,2 drücken das Gewichtsverhältnis aus, in welchem sich Jod und Chlor mit Wasserstoff vereinigen. 35,2 Gewichtsteile sind aber zugleich die Gewichtsmenge Chlor, welche erforderlich ist, um 125,9 Gewichtsteile Jod aus Verbindungen auszuschcheiden. 35,2 Gewichtsteile Chlor und 125,9 Gewichtsteile Jod sind endlich die Gewichtszahlen, in denen sich Jod und Chlor mit einander vereinigen können.

Kennt man sonach das Gewichtsverhältnis, in welchem sich ein Element mit den übrigen verbindet, so kennt man damit auch die Gewichtsverhältnisse, in welchen sich alle übrigen unter sich verbinden oder vertreten können.

Den einfachsten Ausdruck für diese Gewichtsverhältnisse erhält man, wenn man ein Element konventionell  $= 1$  setzt und die Gewichtsmengen der übrigen Elemente damit vergleicht, welche sich mit diesem einen Gewichtsteile der angenommenen Einheit vereinigen.

Die Zahlen, welche man erhält, wenn man ein Element als Einheit annimmt und vergleicht, welche kleinsten Gewichtsmengen der übrigen Elemente sich mit dieser als Einheit angenommenen Gewichtsmenge vereinigen, nennt man Verbindungsgewichte, und zwar deshalb, weil diese Zahlen das Gewichtsverhältnis anzeigen, in welchem sich die Elemente unter einander verbinden.

Verbindungsgewichte.

Nach dem bisher Mitgeteilten entsteht von selbst die Frage: Verbinden sich zwei Elemente stets nur in einem einzigen Gewichtsverhältnisse zu einer und derselben Verbindung, oder giebt es nicht auch Fälle, wo zwei Elemente sich mit einander in mehreren Gewichtsverhältnissen zu natürlich verschiedenen chemischen Verbindungen vereinigen können, wo also die Verschiedenheit der Verbindungen nicht durch die qualitative Verschiedenheit der Bestandteile, sondern durch das verschiedene Gewichtsverhältnis derselben bedingt wird?

Auch auf diese Frage giebt die Erfahrung genügende Antwort.

Zwei Elemente können sich unter ungleichen Umständen in mehr als einem Gewichtsverhältnisse zu natürlich verschiedenen Verbindungen vereinigen. Betrachtet man aber diese verschiedenen Gewichtsverhältnisse näher, so findet man stets, daß sie einfache Multipla des kleinsten Gewichtsverhältnisses darstellen.

Gesetz der multiplen Proportionen.

Dieses Gesetz der multiplen Proportionen läßt sich sehr anschaulich durch die Verbindungen des Stickstoffs mit dem Wasserstoff und mit dem Sauerstoff erläutern. Mit ein und derselben Menge Stickstoff (14 g) sind im Ammoniak 3 g Wasserstoff vereinigt, im Hydrazin 2 g, im Ammoniumnitrid (stickwasserstoffsäurem Ammonium) dagegen nur 1 g Wasserstoff. Mit dem Sauerstoff giebt der Stickstoff nicht weniger als fünf verschiedene chemische Verbindungen nach folgenden Verhältnissen:

- 14 g Stickstoff auf 8 g Sauerstoff im Stickoxydul
- 14 g Stickstoff auf 16 g Sauerstoff im Stickoxyd,
- 14 g Stickstoff auf 24 g Sauerstoff im Salpetrigsäureanhydrid,
- 14 g Stickstoff auf 32 g Sauerstoff im Stickstoffdioxyd,
- 14 g Stickstoff auf 40 g Sauerstoff im Salpetersäureanhydrid.

Jede dieser fünf Verbindungen von Stickstoff und Sauerstoff besitzt andere Eigenschaften, weil die Mengen von Sauerstoff, welche mit ein und derselben Menge von Stickstoff vereinigt sind, verschieden sind. Diese Sauerstoffmengen stehen aber, wie man sofort sieht, zu einander in dem einfachen Verhältnis:

$$1 : 2 : 3 : 4 : 5.$$

Der Schwefel giebt drei verschiedene Verbindungen mit dem Chlor:

- 31,8 g Schwefel können 35,2 g Chlor zu Einfach-Chlorschwefel,
- 31,8 g Schwefel können 70,4 g Chlor zu Zweifach-Chlorschwefel,
- 31,8 g Schwefel können endlich auch 140,8 g Chlor zu Vierfach-Chlorschwefel binden.

Diese Gewichte von Chlor, welche sich mit derselben Menge von Schwefel zu vereinigen vermögen, stehen zu einander ganz genau in der einfachen Proportion 1 : 2 : 3.

Wie bei diesen Beispielen, so verhält es sich in allen Fällen. So kompliziert auch an sich das Gewichtsverhältnis sein mag, in welchem sich zwei Elemente mit einander vereinigen, die einfachsten Proportionen ergeben sich sofort, sobald wir in der Lage sind, mehrere verschiedene Verbindungen zweier Elemente vergleichen zu können. Dabei ist noch besonders zu betonen, daß das Gesetz der multiplen Proportionen mit absoluter Genauigkeit gilt.

Wir haben oben der Kürze halber angegeben, daß in den Wasserstoffverbindungen des Stickstoffs auf 1, 2 oder 3 g Wasserstoff immer 14 g Stickstoff enthalten seien; die genaue Zahl ist aber nicht 14,00, sondern 13,93 g (vergl. S. 61). Auch das Gewichtsverhältnis von Stickstoff zu Sauerstoff in den fünf oben genannten Stickoxyden läßt sich in Wirklichkeit nicht durch einfache runde Zahlen wiedergeben; der genaue Sauerstoffgehalt ist etwas geringer, wie bereits Stas mit aller Schärfe nachgewiesen hat. Im Stickoxydul sind nach den neuesten Untersuchungen auf 13,93 g Stickstoff nur 7,94 g Sauerstoff enthalten. Gleichzeitig hat sich aber auch gezeigt, daß im Stickoxyd auf 13,93 g Stickstoff genau 15,88 g Sauerstoff, im Salpetrigsäureanhydrid 23,82 g, im Stickstoffdioxyd 31,76 g, im Salpetersäureanhydrid 39,70 g Sauerstoff enthalten sind. Diese weniger einfachen fünf Sauerstoffgewichte, für die wir der Kürze wegen in den oben gegebenen Beispielen ganze Zahlen

gesetzt haben, stehen aber unter einander ganz genau in demselben einfachen Verhältnisse wie die abgerundeten Zahlen.

Das Gesetz der multiplen Proportionen ist auf Grund der Atomlehre aufgefunden worden, und erst auf Grund dieser Lehre sind plötzlich die ungeheuren Schwierigkeiten verschwunden, welche die bis jetzt erörterten chemischen Thatsachen dem Verständnis entgegenstellten. Die Thatsachen haben somit zur Annahme der Atomlehre gezwungen.

### Atomistisch-molekulare Theorie.

Die Frage nach der Konstitution der Materie steht in der neuesten Zeit ebenso im Mittelpunkte des allgemein wissenschaftlichen Interesses wie bereits im klassischen Altertum. Im wesentlichen kommen nur zwei grundverschiedene Anschauungen über den Bau der Materie in Betracht. Nach der einen, welche im Altertum von Anaxagoras vertreten wurde, ist die Materie unbegrenzt teilbar, und die Teile homogener Stoffe gleichen in jeder Hinsicht dem Ganzen, wie weit man sich auch die Teilung fortgesetzt denken möge.

Konstitution der Materie.

Anaxagoras

und

Diese Theorie des Anaxagoras war aufgestellt worden im Gegensatz zu den Angaben des klassischen Naturforschers Demokrit, welcher lehrte, daß alle Körper aus sehr kleinen Teilen von endlicher Größe bestehen, welche durch verhältnismäßig große leere Zwischenräume von einander getrennt sind. Er nannte diese kleinen, nicht mehr zerlegbaren Teilchen Atome (von dem griechischen τέμνω, *temno*, ich schneide, mit vorgesetztem  $\alpha$  privativum) und lehrte weiter, daß es verschiedene Atome giebt, die bestimmte Gestalt und verschiedene Gewichte besitzen.

Demokrit.

Diese Atomlehre des Demokrit ist im Altertum von Epikur und Lukrez, im Beginn des 17. Jahrhunderts namentlich durch Sennert und Gassendi weiter gepflegt und zu Anfang des 19ten Jahrhunderts von Dalton in seinem „Neuen System der chemischen Philosophie (New system of chemical philosophy)“ für die stöchiometrischen Beziehungen der modernen Chemie verwertet worden. Seitdem sind Avogadro, Maxwell und van't Hoff die bedeutendsten Vertreter und Förderer der Atomlehre gewesen. Es hat sich als unmöglich herausgestellt, auf Grund der Homöomerie (ὁμοιομερία) des Anaxagoras oder auf Grund irgend einer anderen von der Atomlehre Demokrits abweichenden Grundanschauung aus die chemischen Thatsachen zu erklären. Schon die Grundgesetze des chemischen Umsatzes, die wir auf Seite 47 bereits ohne jede theoretische Voraussetzung abgeleitet haben, spotten jedes derartigen Versuches und können daher als vollgültige Beweise für die Richtigkeit der Atomlehre gelten. Nicht minder ist dies bei den auf rein physikalischer Grundlage ruhenden Gasgesetzen (S. 35 und 36) der Fall; auch die Thatsache, daß es eine beschränkte Anzahl chemischer Grundstoffe (S. 50) giebt, die

Entwicklung der Atomlehre im Altertum und in der Neuzeit.

Die chemischen Thatsachen lassen sich nur auf Grund der Atomlehre erklären.

Die Gasgesetze sind ein weiterer

Beweis für  
die Richtig-  
keit dieser  
Lehre.

sich bei chemischen Reaktionen ganz anders verhalten, als die gewaltig grofse Schar der chemischen Verbindungen, wird erst durch die Annahme der Atomlehre verständlich.

Energetik.

Noch neuerdings ist der Versuch gemacht worden, die Atomlehre durch energetische Anschauungen zu ersetzen, aber ohne jeden Erfolg. Namentlich L. Boltzmann hat dem gegenüber nachgewiesen, dafs die Atomistik für alle exakten Naturwissenschaften unentbehrlich ist (vergl. S. 7).

Seit Avogadro unterscheidet man:

Molekül.

1. Moleküle, kleinste Massenteilchen der Körper, welche einer weiteren Teilbarkeit im physikalischen Sinne nicht mehr fähig sind, d. h. welche nicht weiter geteilt werden können, ohne in ungleichartige Teilungsstücke zu zerfallen, und

Atom.

2. Atome, kleinste Massenteilchen, welche weder im physikalischen noch im chemischen Sinne weiter teilbar sind, d. h. welche auch keine ungleichartigen Teilungsstücke mehr liefern können.

Avogadro bezeichnete das Atom als „*molécule intégrante*“ oder „*molécule élémentaire*“ und nannte unser Molekül im Gegensatz dazu „*molécule constituante*“.

Diese Unterscheidung fufst demnach auf der Annahme einer doppelten Teilbarkeit: einer physikalischen, bei welcher die einzelnen Teilungsstücke unter sich gleich und gleichartig sind, und einer chemischen, bei welcher die einzelnen Teilungsstücke unter sich ungleich und ungleichartig sind.

Der Zinnober z. B. ist, wie wir bereits auf Seite 54 anführten, eine chemische Verbindung von Quecksilber und Schwefel. Ein Molekül Zinnober ist ein an der Grenze der physikalischen Teilbarkeit angelangtes, unmeßbar kleines, aber immer noch aus zwei Elementen: Quecksilber und Schwefel, bestehendes Zinnoberteilchen. Da wir aber wissen, dafs der Zinnober in seine Elemente: in Schwefel und Quecksilber, zerfallen kann, so folgt daraus ohne weiteres, dafs ein Molekül Zinnober einer weiteren Teilung im chemischen Sinne noch fähig sein müsse; es wird in ein kleinstes Quecksilber- und Schwefelteilchen zerfallen können, welche aber ihrerseits weder im physikalischen noch im chemischen Sinne weiter teilbar sind, denn die Elemente, und zu ihnen gehören Quecksilber und Schwefel, sind für uns unzerlegbare Körper. Ein Molekül Zinnober wird daher in Quecksilber- und Schwefel-Atome zerfallen.

Die Moleküle chemischer Verbindungen entstehen durch die Aneinanderlagerung der Atome der Elemente.

Aus dem Gesagten folgt von selbst, dafs von Atomen nur bei chemisch unzerlegbaren Körpern: bei den Elementen die Rede sein kann, während uns diese Betrachtung darüber, ob bei den Elementen die Begriffe Molekül und Atom notwendigerweise zusammenfallen, noch im Ungewissen läfst. Sicher aber ist es, dafs bei zusammengesetzten Körpern, bei chemischen Verbindungen diese Begriffe auseinander fallen. Chemische Verbindungen entstehen durch die chemische Vereinigung der Elemente. Die Moleküle chemischer Verbindungen müssen daher aus Ansammlungen von Atomen bestehen, sie müssen deren mindestens zwei enthalten.



Nimmt man nun an, daß die Atome eines und desselben Elementes gleich schwer, die Atome verschiedener Elemente aber verschieden schwer sind, so erklärt sich die Unveränderlichkeit der Zusammensetzung chemischer Verbindungen auf das ungezwungenste unter der Voraussetzung, daß die Gewichtsverhältnisse, in welchen sich die Elemente zu chemischen Verbindungen vereinigen, die relativen Gewichte ihrer Atome darstellen oder zu ihnen in nächster Beziehung stehen; denn es ist an und für sich klar, daß das Gewichtsverhältnis, in welchem sich Massen von Atomen mit einander vereinigen, in nächster Beziehung zu den relativen Gewichten der einzelnen Atome stehen müsse. Unter diesen Voraussetzungen ist es fernerhin möglich, daß das Molekül einer chemischen Verbindung durch die Vereinigung zweier oder aber mehrerer Atome entsteht, denn es kann sich ein Atom eines Elementes an ein Atom eines anderen Elementes chemisch anlagern, es können sich aber ebenso gut zwei oder mehrere Atome des einen Elementes mit einem oder mehreren Atomen des anderen Elementes chemisch vereinigen.

Die Verbindungs-  
gewichte  
drücken die  
relativen  
Gewichte  
der Atome  
aus oder  
stehen dazu  
in einfachen  
rationalen  
Verhält-  
nissen.

Moleküle  
chemischer  
Verbindun-  
gen können  
durch die  
Vereinigung  
zweier oder  
mehrerer  
Atome ent-  
stehen.

Die Thatfachen entsprechen diesen theoretischen Prämissen vollkommen. Sie ergeben, wie wir bereits wissen, daß sich die Elemente nicht selten in mehreren verschiedenen Gewichtsverhältnissen zu dann natürlich verschiedenen chemischen Verbindungen vereinigen können. Betrachtet man aber diese Gewichtsmengen näher, so findet man, daß sie stets einfache Multipla von einander sind (Gesetz der multiplen Proportionen, vergl. S. 56). Da die Atome einer weiteren Teilung nicht fähig sind, werden auch ihre Gewichte unteilbare Größen darstellen, und es werden sich wohl zwei und mehr Atome der Elemente mit einander vereinigen können, nicht aber Bruchteile von Atomen; die Gewichtsverhältnisse der sich vereinigenden Elemente, wenn ein Element mit einem andern in verschiedenen Gewichtsmengen zu dann natürlich auch qualitativ verschiedenen Verbindungen sich vereinigen kann, werden daher, auf dieselbe Einheit bezogen, stets einfache Multipla des einfachsten Gewichtsverhältnisses sein: in der That ein Gesetz, welches ohne Ausnahme ist. Ebenso wenig, wie wir einen Körper als chemische Verbindung zu betrachten berechtigt sind, welcher die Bestandteile in veränderlichen, wechselnden Gewichtsverhältnissen enthielte, ebenso wenig dürfen wir einen solchen als chemische Verbindung betrachten, dessen Bestandteile in einem Gewichtsverhältnisse vorliegen, welches weder das der Atomgewichte noch eines Vielfachen dieser Atomgewichte ist.

Gesetz der  
multiplen  
Proportion-  
en.

Das Meerwasser z. B. kann natürlich nicht eine chemische Verbindung von Kochsalz und Wasser genannt werden, denn es enthält diese Bestandteile in wechselnden Gewichtsverhältnissen; aber auch das Messing verdient den Namen einer chemischen Verbindung von Zink und Kupfer nicht. Freilich wird Messing für feinere Zwecke von recht konstanter Zusammensetzung geliefert; in dem Gußmessing für Musikinstrumente pflegt immer auf 20 Proz. Zink 80 Proz. Kupfer enthalten zu sein. Aber diese

Zahlen stehen in keiner einfachen Beziehung zu den Atomgewichten des Kupfers und Zinks, und dieser Umstand berechtigt uns bereits zu dem Schlusse, daß es sich hier nicht um eine chemische Verbindung handelt.

Die Atomgewichte werden in diesem Buche auf den Wasserstoff als Einheit bezogen.

Die absoluten Gewichte der Atome sind sehr klein, sie sind von derselben Größenordnung wie die Gewichte der Moleküle, von denen wir auf Seite 36 einige angegeben haben. Man pflegt daher die Atomgewichte nicht in Grammen auszudrücken, sondern als Verhältniszahlen. So wie man als Einheit für die Volumgewichte flüssiger und starrer Körper das Wasser wählt, so pflegt man auch bei der Angabe der Atomgewichte von einem der beiden im Wasser enthaltenen Gase, dem Wasserstoff oder dem Sauerstoff, als Einheit auszugehen. Eine Einigung darüber, welches dieser beiden Gase zweckmäßiger sich als chemisches Normalgewicht eigne, ist leider bis zum heutigen Tage nicht erzielt worden. In dem vorliegenden Buche soll das Gewicht eines Atomes Wasserstoff als Einheit angenommen werden. Das Wasserstoffatom ist nämlich das leichteste aller bekannten chemischen Atome. Ordnet man die auf Seite 50 genannten 77 Elemente nach der Größe ihrer Atomgewichte, so erhält man nebenstehende Tabelle.

Diese einfache Anordnung gewinnt noch eine tiefere Bedeutung durch die periodisch wiederkehrenden ähnlichen Eigenschaften der Elemente. Diese Perioden, welche in der Tabelle durch Querstriche angedeutet sind, werden im Schlusskapitel genauer behandelt.

Entstehung der Zeichen für die Elemente.

Die Symbole oder Zeichen, welche in der zweiten Rubrik der nebenstehenden Tabelle angegeben sind, haben sich in folgender Weise entwickelt. Seit dem Mittelalter benutzte man für einige Metalle alchemistische Zeichen, die an die bekannten Planetenzeichen anknüpfen. Dalton übernahm diese Zeichen für die Atome dieser Elemente und bezeichnete die Atome der übrigen Elemente durch Kreise, in welche der lateinische Name des betreffenden Elementes oder eine Abkürzung desselben eingeschrieben wurde, da für die stark angeschwollene Zahl der Grundstoffe einfache geometrische Zeichen nicht mehr ausreichten. Später liefs man den das räumlich ausgedehnte Atom andeutenden Kreis ganz fort und benutzte jetzt lediglich die eingeschriebenen Buchstaben zur Bezeichnung des Atoms. Ein solches Symbol bedeutet also für den Chemiker nicht nur den betreffenden Grundstoff, sondern stets eine bestimmte Gewichtsmenge desselben, und zwar die als Atomgewicht bezeichnete.

Bedeutung dieser Zeichen oder Symbole.

So bedeutet O Sauerstoff (Oxygenium), aber zugleich 15,88 Gewichtsteile Sauerstoff; H Wasserstoff (Hydrogenium), und zwar 1 Gewichtsteil; S Schwefel (Sulfur), und zwar 31,8 Gewichtsteile; N Stickstoff (Nitrogenium), und zwar 13,9 Gewichtsteile; Cl Chlor, und zwar 35,2 Gewichtsteile u. s. f.

Da nun z. B. die Salzsäure auf 1 Gewichtsteil Wasserstoff 35,2 Gewichtsteile Chlor enthält, so drückt der Chemiker die Zusammensetzung der Salzsäure aus durch  $\text{HCl}$ . Die doppelte Menge Salzsäure schreibt man  $2\text{HCl}$ , die dreifache  $3\text{HCl}$ , die sechsfache  $6\text{HCl}$  u. s. w.



## Atomgewichte der Elemente.

N a m e	Symbol	Atom- gewicht	N a m e	Symbol	Atom- gewicht
Wasserstoff . .	H	1,00	Zirkonium . .	Zr	89,72
Helium . . . .	He	4,00	Niob (Kolum- bium) . . . .	Nb	93,02
Lithium . . . .	Li	6,97	Molybdän . . .	Mo	95,26
Beryllium . . .	Be	9,01	Ruthenium . . .	Ru	100,91
Bor . . . . .	B	10,86	Rhodium . . . .	Rh	102,23
Kohlenstoff . .	C	11,91	Palladium . . .	Pd	106,00
Stickstoff . . .	N	13,93	Silber . . . . .	Ag	107,11
Sauerstoff . . .	O	15,88	Cadmium . . . .	Cd	111,55
Fluor . . . . .	F	18,91	Indium . . . . .	In	113,10
Neon . . . . .	Ne	20,30	Zinn . . . . .	Sn	118,10
Natrium . . . .	Na	22,88	Antimon . . . .	Sb	119,52
Magnesium . . .	Mg	24,10	Jod . . . . .	J	125,89
Aluminium . . .	Al	26,91	Tellur . . . . .	Te	127,10
Silicium . . . .	Si	28,18	Xenon . . . . .	Xe	128,00
Phosphor . . . .	P	30,75	Cäsium . . . . .	Cs	131,89
Schwefel . . . .	S	31,83	Baryum . . . . .	Ba	136,39
Chlor . . . . .	Cl	35,18	Lanthan . . . . .	La	137,59
Kalium . . . . .	K	38,82	Cer . . . . .	Ce	138,00
Argon . . . . .	Ar	39,70	Praseodym . . .	Pr	139,41
Calcium . . . . .	Ca	39,76	Neodym . . . . .	Nd	142,52
Scandium . . . .	Sc	43,78	Samarium . . . .	Sa	149,20
Titan . . . . .	Ti	47,79	Gadolinium . . .	Gd	155,57
Vanadin . . . .	V	50,99	Terbium . . . . .	Tb	158,80
Chrom . . . . .	Cr	51,74	Erbium . . . . .	Er	164,70
Mangan . . . . .	Mn	54,57	Thulium . . . . .	Tu	169,40
Eisen . . . . .	Fe	55,60	Ytterbium . . . .	Yb	171,88
Nickel . . . . .	Ni	58,41	Tantal . . . . .	Ta	181,45
Kobalt . . . . .	Co	59,07	Wolfram . . . . .	W	183,00
Kupfer . . . . .	Cu	63,12	Osmium . . . . .	Os	189,55
Zink . . . . .	Zn	64,91	Iridium . . . . .	Ir .	191,66
Gallium . . . . .	Ga	69,50	Platin . . . . .	Pt	193,41
Germanium . . .	Ge	71,93	Gold . . . . .	Au	195,74
Arsen . . . . .	As	74,45	Quecksilber . . .	Hg	198,50
Selen . . . . .	Se	78,58	Thallium . . . .	Tl	202,61
Brom . . . . .	Br	79,34	Blei . . . . .	Pb	205,36
Krypton . . . .	Kr	81,60	Wismut . . . . .	Bi	206,54
Rubidium . . . .	Rb	84,75	Thor . . . . .	Th	230,80
Strontium . . . .	Sr	86,95	Uran . . . . .	U	237,77
Yttrium . . . . .	Y	88,35			

Verbindet sich ein Element mit einem andern nicht direkt im Verhältnis der Atomgewichte, sondern vereinigen sich zwei oder mehrere Atome eines Elementes mit einem oder mehreren Atomen eines andern Elementes zu dem Molekül einer chemischen Verbindung, so drückt man die Anzahl der Atome durch kleine Zahlen (sogenannte Bruchzahlen) aus, welche man zur Rechten des betreffenden Symbols und zwar jetzt meist unter die Zeile setzt.

So bedeutet z. B.  $H_2O$  eine Verbindung von zwei Atomen Wasserstoff mit einem Atom Sauerstoff oder von 2 Gewichtsteilen Wasserstoff mit 15,88 Gewichtsteilen Sauerstoff. Die fünf verschiedenen Verbindungen des Stickstoffs mit dem Sauerstoff (S. 56) besitzen folgende Zusammensetzung:

Stickoxydul,  $N_2O$ , ist eine Verbindung von zwei Atomen Stickstoff mit einem Atom Sauerstoff;

Stickoxyd,  $NO$ , eine Verbindung von einem Atom Stickstoff mit einem Atom Sauerstoff;

Salpetrigsäureanhydrid,  $N_2O_3$ , eine Verbindung von zwei Atomen Stickstoff mit drei Atomen Sauerstoff;

Stickstoffdioxyd,  $NO_2$ , eine Verbindung von einem Atom Stickstoff mit zwei Atomen Sauerstoff;

Salpetersäureanhydrid,  $N_2O_5$ , eine Verbindung von zwei Atomen Stickstoff mit fünf Atomen Sauerstoff.

Chemische  
Formeln

und

Gleichun-  
gen.

Derartige Ausdrücke für chemische Verbindungen nennt man chemische Formeln; sie bieten für die Rechnung eine grosse Bequemlichkeit dar und gestatten uns, chemische Vorgänge in sehr einfacher Weise in Gleichungen auszudrücken.

Wenn wir z. B. die chemische Formel der Salpetersäure



kennen, so können wir aus den Atomgewichtstafeln, sowohl aus der alphabetisch geordneten auf Seite 50 als auch aus der nach ansteigenden Atomgewichten geordneten auf Seite 61, mit Leichtigkeit entnehmen, daß die Salpetersäure auf je 1 Gewichtsteil Wasserstoff 13,93 Gewichtsteile Stickstoff und dreimal 15,88 oder 47,64 Gewichtsteile Sauerstoff enthält, und daraus, am bequemsten mit Hülfe der Logarithmentafel (siehe Beilage I) die prozentische Zusammensetzung der Salpetersäure berechnen. Es ergibt sich, daß das Molekulargewicht der Salpetersäure 62,57 beträgt und daß diese Verbindung 76,12 Proz. Sauerstoff, 22,28 Proz. Stickstoff und 1,60 Proz. Wasserstoff enthält.

Die Umsetzung zwischen Zinnober und Eisen z. B. schreiben wir:



Aus der  
Formel oder  
Gleichung  
lassen sich  
die Ge-  
wichtsver-  
hältnisse  
beim chemi-  
schen Um-  
satze leicht  
berechnen.

Diese Gleichung giebt uns auch die Gewichtsverhältnisse, in denen die Umsetzung erfolgt: aus der Atomgewichtstabelle entnehmen wir, daß das Atomgewicht des Eisens 55,6 und dasjenige des Quecksilbers 198,5 beträgt, und finden die Molekulargewichte der Schwefelverbindungen durch einfache Addition des Atomgewichtes vom Schwefel zu diesen Werthen. Es ergibt sich 86,43 für Schwefeleisen und 230,3 für Zinnober (Schwefelquecksilber). Wir wissen somit, daß aus 230,3 kg Zinnober, den man in Arbeit nimmt, 198,5 kg Quecksilber gewonnen werden, und daß man auf je 230,3 kg Zinnober 55,6 kg Eisen nehmen muss, welche man in Form von Schwefeleisen im Gewichte von 87,43 kg im Rückstande vorfindet.

Um diese Verhältnisse in einfachere Form umzurechnen, bedienen wir uns wieder der Logarithmentafel (Chemische Rechentafel, Beilage I). Wir suchen von den vier genannten Zahlen die Logarithmen auf, bilden deren sämtliche Differenzen und lesen dann direkt in der Tafel der Antilogarithmen ab, daß aus 100 kg Zinnober mit 24,1 kg Eisen 86,2 kg Quecksilber neben 37,9 kg Schwefeleisen erhalten werden, daß man, um 100 kg Quecksilber zu gewinnen, 116,0 kg Zinnober und 28,0 kg Eisen destillieren muß, wobei ein Rückstand von 44,0 kg Schwefeleisen hinterbleibt, daß man ferner mit 100 kg Eisen 414,2 kg Zinnober zu 357,0 kg Quecksilber und 157,2 kg Schwefeleisen umsetzen kann, und daß endlich 100 kg Schwefeleisen im Rückstande bleiben, wenn man 263,4 kg Zinnober mit 63,6 kg Eisen destilliert, wobei 227,0 kg Quecksilber destillieren.

Man bedient sich dazu der vierstelligen Logarithmentafel.

Die Kenntnis derartiger chemischer Proportionen bildet nicht nur die Grundlage jeder analytischen Thätigkeit, sondern ist natürlich auch von höchster praktischer Bedeutung für den chemischen Fabrikbetrieb. Die Stöchiometrie gestattet uns, bei der Darstellung chemischer Präparate das passendste Gewichtsverhältnis, sowie die Ausbeute, d. h. die Menge des Präparates, die durch den chemischen Vorgang erhalten wird, im voraus zu berechnen.

Solche Berechnungen bilden die Grundlage jeder analytischen Thätigkeit und jeder produktiven Fabrikthätigkeit.

Nehmen wir bei der Darstellung des Quecksilbers aus Zinnober weniger Eisen, als den oben angegebenen Zahlen entspricht, so wird nicht aller Zinnober zersetzt und dem entsprechend zu wenig Quecksilber erhalten. Nehmen wir dagegen mehr Eisen, als oben angegeben, so bleibt der Überschuss dieses Metalles unangegriffen und kann uns nur lästig fallen, wenn wir das als Nebenprodukt entstandene Schwefeleisen gewinnen wollen.

Dieses Beispiel mag genügen, um zu zeigen, daß die Lehre von den chemischen Proportionen, die in der Atomlehre, den Atomgewichtstafeln, sowie in den chemischen Formeln und Formelgleichungen ihren sachgemäßen Ausdruck findet, nicht allein für die theoretische Ausbildung der Chemie von höchster Wichtigkeit ist, sondern auch eine der Hauptgrundlagen der angewandten Chemie bildet und für alle ihre praktischen Zweige das unentbehrlichste Hilfsmittel geworden ist.

Leuchtet somit ohne weiteres ein, daß die Bestimmung der Atomgewichte der Elemente als eine überaus wichtige Aufgabe der Chemie erscheinen mußte, so darf doch hier gleich betont werden, daß diese Aufgabe lange Zeit als eine so überaus schwierige angesehen worden ist, daß man an der Möglichkeit ihrer eindeutigen Lösung verzweifelte. Man sprach damals nur von Verbindungsgewichten, Mischungsgewichten und Äquivalentgewichten, indem man es für vermessen hielt, sich mit dem Problem zu beschäftigen, wie schwer in Wirklichkeit die Atome der Elemente sein möchten. In den letzten Jahrzehnten ist aber unter sorgfältiger Berücksichtigung der mittlerweile auf physikalischem Gebiete gewonnenen Erfahrungen diese Aufgabe endgültig gelöst. Woher die volle Sicherheit stammt, mit der wir jetzt dieses einst so rätselhafte Problem behandeln, werden wir einsehen, wenn wir die Eigenschaften der Elemente erst genügend kennen, um sie im Zusammenhange unter allgemeineren Gesichtspunkten betrachten zu können.

Die eindeutige Bestimmung der Atomgewichte der Elemente ist erst in den letzten Jahrzehnten gelungen.

Man ermittelt zuerst die Molekulargewichte und daraus die Atomgewichte.

Wenn man sich die Aufgabe stellt, die Atomgewichte zu bestimmen, so muß man in erster Linie die Molekulargewichte der Elemente oder ihrer einfachsten Verbindungen kennen. Dies stößt freilich bei ganz unlöslichen und sehr schwer schmelzbaren Stoffen, wie z. B. beim Kohlenstoff, auf Schwierigkeiten, aber für alle anderen Fälle läßt sich eine oder die andere derjenigen Methoden zur Molekulargewichtsbestimmung anwenden, welche wir im Princip bereits kennen gelernt haben (S. 35 bis 42). Einige Ausführungsformen dieser Methoden, welche sich praktisch besonders bewährt haben und daher besonders häufig angewendet werden, sollen hier noch näher beschrieben werden.

Als historisch wichtig seien zunächst die älteren Methoden der Dampfdichtebestimmung von Dumas, Gay-Lussac und A. W. Hofmann hervorgehoben. Das Dumas'sche Verfahren, welches auf der Wägung eines mit dem Dampfe angefüllten und dann zugeschmolzenen Ballons beruhte, erforderte zu große Substanzmengen. Gay-Lussac und A. W. Hofmann maßen dagegen das Volumen, welches eine gewogene Substanzmenge in Dampfform einnimmt. Diese Verfahren sind durch die sehr bequeme Methode von Victor Meyer (S. 66) in den Hintergrund gedrängt worden. Neuere Methoden von Eijkmann, sowie von Bleier und Kohn ermöglichen die Dampfdichtebestimmung unter vermindertem Druck, wie sie von A. W. Hofmann bereits ausgeführt wurde. Dies ist ein erheblicher Vorzug, welcher der Methode Victor Meyers abgeht; durch eine starke Verminderung des Druckes wird die Dampfdichtebestimmung vieler leicht zersetzlicher Körper ermöglicht, welche sich bei Atmosphärendruck nicht unverändert vergasen lassen.

## Methoden zur Bestimmung des Molekulargewichtes.

Methode zur Bestimmung des Molekulargewichtes durch Ausströmungsgeschwindigkeit.

Die Methode von Bunsen beruht auf dem Seite 34 bereits erörterten Gesetze der Ausströmungsgeschwindigkeiten von Gasen. In einen Quecksilberbehälter *C* (siehe Figur 5) taucht das Glasrohr *A*, in welchem sich der Schwimmer *DD* mit der Spitze *r* und der Marke *t* befindet; oben an das Glasrohr ist ein eiserner Dreiweghahn angekittet. Bei *v* ist ein mit einer sehr feinen Öffnung versehenes dünnes Platinblech befestigt; der Stöpsel *s* dient nur zum Schutze der feinen Öffnung gegen Staub und wird beim Gebrauch des Apparates abgenommen, durch den Rohrstutzen *a* füllt man das Glasrohr *A* mit dem zu untersuchenden Gase, schließt dann den Hahn und drückt den Cylinder *A* möglichst tief in das Quecksilber hinein. Nun dreht man den Hahn so, daß das Gas durch die feine Öffnung des Platinbleches bei *v* ausströmen muß; das Quecksilber dringt jetzt in das Rohr *A* hinein und hebt den Schwimmer *DD*. Man bestimmt jetzt die Zeit, welche vergeht von dem Momente an, wo die Spitze *r* aus dem Quecksilber auftaucht, bis zu dem Augenblicke, in dem die Marke *t* sichtbar wird. Diese Zeitbestimmung wird am bequemsten mit Hilfe eines Chronoskops ausgeführt, d. h. einer Uhr, welche durch einen Fingerdruck in Bewegung gesetzt und durch einen zweiten Druck wieder arretirt werden kann. Die Bestimmung wird wiederholt, nachdem man an Stelle des zu prüfenden Gases trockene Luft in das Rohr *A* eingefüllt hat.

Gebraucht das zu untersuchende Gas zur Ausströmung  $t_1$  Sekunden, die Luft aber  $t_2$  Sekunden, so ist das gesuchte Molekulargewicht

$$M = 28,75 \frac{t_1^2}{t_2^2}.$$

Während die eben beschriebene Methode nur zur Molekulargewichtsbestimmung von Gasen verwendbar ist, gestattet das Princip von Dulong und Petit eine allgemeinere Verwendung: es giebt zwar nur bei chemischen Grundstoffen, nicht bei Verbindungen richtige Werte, aber es ist gleichgültig, ob die betreffenden Elemente zweiatomige vollkommene Gase oder einatomige Gase oder einatomige feste oder flüssige Metalle sind (vergl. die Zahlenwerte auf S. 39 und 40). Nur für gasförmige oder dampfförmige Elemente, deren Moleküle aus mehreren locker gebundenen Atomen bestehen und beim Erhitzen Neigung zum Zerfall zeigen, ist die Methode nicht anwendbar, und ebenso nicht bei einigen festen nicht metallischen Elementen, deren spezifische Wärme in sehr hohem Grade mit der Temperatur veränderlich ist. Unter Vernachlässigung der bei den Gasen zu erhaltenden Werte wird diese Methode vielfach als ein direktes Verfahren zur Bestimmung des Atomgewichtes betrachtet, was insoweit berechtigt ist, als die Moleküle der Metalle nur aus je einem Atom bestehen und gerade dieser ihrer Einfachheit wegen gegenüber der Wärmebewegung jenes einfache Verhalten zeigen, welches in dem Gesetze von Dulong und Petit seinen Ausdruck findet. Eine Molekulargewichtsbestimmung bei einem Metall ist daher gleichzeitig eine Atomgewichtsbestimmung.

Zur Ausführung solcher Bestimmungen dient das Bunsen'sche Eiskalorimeter (Fig. 6, a. f. S.). In dem Raume W, der mit reinem Wasser gefüllt und durch die Quecksilbersäule Q von der Außenluft abgeschlossen ist, erzeugt man eine Eismasse E, welche zunächst nicht zum Schmelzen kommt, weil das ganze Instrument in reinen Schnee oder reines Eiswasser eingebettet ist. Indem man nun das zu untersuchende Metall vom Gewicht  $s$  auf  $t$  Grad erhitzt und durch Lüften des Stopfens K in den Raum J einwirft, gelangt eine gewisse Menge des Eises E zum Schmelzen, und durch die damit verbundene Kontraktion wird eine entsprechende Menge Quecksilber angesogen, deren Gewicht  $G$  man bestimmt. Dann ist das gesuchte Molekulargewicht oder Atomgewicht

$$A = 0,0988 \frac{s \cdot t}{G}.$$

Eine sehr große Genauigkeit kann man von dieser Methode nicht verlangen; ihre große Bedeutung beruht vielmehr in ihrer allgemeinen Anwendbarkeit bei allen Metallen. Diese allgemeine Anwendbarkeit ergibt sich aus folgender Thatsache. Auf Seite 39 haben wir bereits die Molekulargewichte von 12 Metallen: Natrium, Kupfer, Palladium, Silber, Platin, Gold, Thallium, Blei, Kalium, Zink, Cadmium, Quecksilber

Erdmann, Lehrbuch der anorganischen Chemie.

Fig. 5.

Molekulargewicht vollkommener Gase und fester Metalle aus der spezifischen Wärme.

Bunsens Apparat zur Bestimmung des Molekulargewichtes von Gasen.

Das Eiskalorimeter von Bunsen dient zur Ermittlung des Molekulargewichtes oder des Atomgewichtes der Metalle.

angegeben, welche nach ganz anderen Methoden, nämlich teils aus dem osmotischen Drucke, teils aus dem Dampfdrucke berechnet worden sind. Da nun die mit dem Kalorimeter erhaltenen Zahlen für alle diese Metalle mit den auf Seite 39 angegebenen Werten übereinstimmen, so sind wir berechtigt, die Bunsensche Methode auch für andere Metalle als zuverlässig zu betrachten (vergl. S. 40).

Fig. 7.

Das Luftverdrängungsverfahren zur Ermittlung des Molekulargewichtes vergasbarer Stoffe.

Bei allen im Gas- oder Dampfzustande bekannten Körpern, gleichgültig ob sie Elemente oder Verbindungen sind, läßt sich das Molekulargewicht nach dem Luftverdrängungsverfahren von Victor Meyer bestimmen. Man benutzt dazu den in Fig. 7 abgebildeten Apparat aus Glas oder, wenn zur Vergasung eine sehr hohe Temperatur

Fig. 6.

Eiskalorimeter von Bunsen.

Dampfdichte nach Victor Meyer.

notwendig ist, ebensolche Apparate aus Porzellan oder Platin. Die Glasbirne *A* setzt sich in ein längeres Rohr *b* fort, dessen seitliches Ansatzrohr *a* in den mit Wasser gefüllten graduirten Cylinder *m* mündet. Glasbirne und Rohr werden von dem Heizmantel *C* umschlossen; in diesem wird eine Flüssigkeit zum Sieden gebracht, deren Siedepunkt höher liegt als derjenige der zu untersuchenden Substanz. Hat die Luftsäule in dem Apparate die

Temperatur der Heizflüssigkeit erreicht, was daran zu erkennen ist, daß durch  $a$  keine Blasen mehr aufsteigen, so stülpt man den mit Wasser gefüllten Cylinder  $m$  über  $a$  und zieht das Stäbchen  $g$  zurück, auf welches die in einem dünnen Glaskügelchen  $e$  abgewogene Substanz vorher durch einen Trichter  $d$  niedergelassen war. Die Substanz fällt in die heisse Birne  $A$ , verdampft dort in wenigen Minuten und füllt einen Teil der Glasbirne an. Eine dem Volumen dieses Dampfes entsprechende Luftmenge sammelt sich in dem Cylinder  $m$ , den man nach beendigtem Versuche so tief in ein Becherglas mit Wasser einsenkt, daß das Wasser innen und außen gleich hoch steht.

Beträgt das hier abgelesene Luftvolumen  $v$  Kubikcentimeter bei einem Barometerstande von  $b$  Millimeter und der Temperatur  $t$  Grad, so ist das gesuchte Molekulargewicht

$$M = 61\,900 \frac{s \cdot T}{v \cdot b},$$

worin  $s$  das Gewicht der Substanz in Grammen und  $T$  die absolute Temperatur bedeutet ( $T = t + 273$ ; vergl. S. 33).

Hat man die gewöhnliche feuchte atmosphärische Luft zur Füllung der Glasbirne verwendet, so ist es nicht zulässig, die Tension des Wasserdampfes von dem beobachteten Barometerstande abzuziehen, wie dies die Physiker zu thun pflegen. Füllt man dagegen, wie dies bei der Dampfdichtebestimmung leicht verbrennlicher Körper notwendig ist, die Birne vor Beginn des Versuches mit trockenem Wasserstoff oder einem andern indifferenten Gase, so ist man zu dieser Korrektur berechtigt. Denn das über Wasser aufgefangene, feucht gemessene Gas nimmt einen etwas größeren Raum ein als das trockene. Die Tension des Wasserdampfes  $e$  für Temperaturen von  $0^\circ$  bis  $25^\circ$  ergibt sich aus folgender Tabelle.

Ist eine Korrektur für den Dampfdruck des Wassers notwendig?

*Tension (Dampfdruck)  $e$  des Wassers bei der Temperatur  $t$ .  
(In Millimetern Quecksilber.)*

$t$	$e$	$g$	$t$	$e$	$g$
$0^\circ$	4,6 mm	4,8 g	$13^\circ$	11,2 mm	11,2 g
$1^\circ$	4,9 "	5,2 "	$14^\circ$	11,9 "	11,9 "
$2^\circ$	5,3 "	5,6 "	$15^\circ$	12,7 "	12,6 "
$3^\circ$	5,7 "	5,9 "	$16^\circ$	13,5 "	13,5 "
$4^\circ$	6,1 "	6,3 "	$17^\circ$	14,4 "	14,3 "
$5^\circ$	6,5 "	6,7 "	$18^\circ$	15,4 "	15,2 "
$6^\circ$	7,0 "	7,2 "	$19^\circ$	16,4 "	16,1 "
$7^\circ$	7,5 "	7,7 "	$20^\circ$	17,4 "	17,0 "
$8^\circ$	8,0 "	8,3 "	$21^\circ$	18,5 "	18,1 "
$9^\circ$	8,6 "	8,8 "	$22^\circ$	19,7 "	18,1 "
$10^\circ$	9,2 "	9,3 "	$23^\circ$	20,9 "	20,4 "
$11^\circ$	9,8 "	10,0 "	$24^\circ$	22,2 "	21,5 "
$12^\circ$	10,5 "	10,6 "	$25^\circ$	23,6 "	22,7 "

Die in dieser Tabelle in der dritten Rubrik beigelegten Werte  $g$  geben die Mengen von Wasser an, welche ein Kubikmeter bei  $t$  Grad mit Wasserdampf gesättigter Luft enthält.

Molekular-  
gewichts-  
bestimmung  
in Lösung.

Berechnung  
des Mole-  
kular-  
gewichtes  
aus der Ge-  
frierpunkts-  
erniedri-  
gung.

Bei Substanzen, welche sich nicht unverändert in Dampfform überführen lassen, bestimmt man das Molekulargewicht in Lösung (vergl. S. 37) und bedient sich dazu zweckmäßig der von Beckmann konstruirten Apparate.

Fig. 8.

Der Apparat zur Bestimmung des Molekulargewichtes durch Gefrierpunktserniedrigung (Fig. 8) besteht aus einem starkwandigen Rohre *A* mit dem seitlichen Ansatz *A'*, welches in ein weiteres, kürzeres Rohr *B* mittels Korkes eingelassen ist; beide Rohre sind an dem Metalldeckel *b* eines starkwandi-

*Molekulargewichtsbestimmung durch  
Schmelzpunktserniedrigung.*

*Molekulargewichtsbestimmung durch  
Siedepunkterhöhung.*

gen Glasgefäßes *C* befestigt, welches dazu dient, die Temperatur in der Umgebung des Apparates konstant zu erhalten. Zu diesem Zwecke füllt man Wasser oder eine beliebige andere Flüssigkeit in das Gefäß *C* und mischt mit dem Rührer *R*. Auch das innere Rohr *A* besitzt einen leicht beweglichen Rührer *r* und ist außerdem mit einem in hundertstel Grade getheilten Thermometer versehen. Die Teilung muß genau sein, während es nicht darauf ankommt, ob das Thermometer *D* absolut richtige Temperaturen angiebt, es darf mit einem konstanten Fehler behaftet sein.



Indem man in das Rohr *A* zuerst eine abgewogene Menge *L* des Lösungsmittels bringt, dessen Schmelzpunkt bestimmt, dann eine abgewogene Substanzmenge *s* hinzubringt und wiederum den Schmelzpunkt ermittelt, findet man als Differenz der beiden Thermometerablesungen eine Änderung des Schmelzpunktes  $\Delta$ . Das Molekulargewicht *M* der Substanz ergibt sich dann aus der Gleichung

$$M = \frac{k s}{\Delta L},$$

worin *k* eine von der Natur des Lösungsmittels abhängige Konstante bedeutet, welche folgende Werte annimmt:

	<i>k</i>		<i>k</i>
Für Wasser . . . . .	1890	Für Nitrobenzol . . . . .	7070
„ Ameisensäure . . . . .	2770	„ Phenol . . . . .	7500
„ Eisessig . . . . .	3880	„ Naphtalin . . . . .	6940.
„ Benzol . . . . .	4900		

Konstanten  
der  
Schmelz-  
punkts-  
erniedri-  
gung.

Zur Bestimmung des Molekulargewichtes durch Siedepunktserhöhung bedient man sich eines andern Apparates (siehe Fig. 9). Das Siedegefäß *A* mit Thermometer und einer Füllung von Granaten steht in dem Dampfmantel *B* (siehe die kleine Figur), in welchem von dem anzuwendenden Lösungsmittel etwa 20 ccm in beständigem Sieden erhalten werden. Der Kasten *C* mit den Teilen *a*, *h*<sub>1</sub> und *h*<sub>2</sub> zum Schutze des Siedegefäßes gegen die direkte Einwirkung der Flamme ist aus Asbest mit Hülfe von Wasserglas gefertigt. *SS* sind Schornsteine aus Asbest zum Abziehen der Flamme; *K*<sub>1</sub> und *K*<sub>2</sub> sind Kühlschlangen, die auch wohl durch kleine Liebig'sche Wasserkühler ersetzt werden.

Berechnung  
des Mole-  
kularge-  
wichtes aus  
der Siede-  
punkts-  
erhöhung.

In das Rohr *A* bringt man eine bestimmte Menge *L* des Lösungsmittels, giebt nach dem Ablesen des Thermometerstandes eine abgewogene Menge *s* der zu untersuchenden Substanz hinzu und bestimmt so als Differenz beider Thermometerstände die Siedepunktserhöhung. Da während des Siedens stets ein Teil des Lösungsmittels in Dampfform vorhanden ist, eine weitere kleine Menge außerdem in flüssiger Form in dem Kühler herunterrieselt, so ist die tatsächliche Konzentration der Lösung eine grössere, als sich nach den Wägungen ergibt. Zur Korrektur mag man bei wässerigen Lösungen 0,35 g, bei anderen Flüssigkeiten als Durchschnittswert 0,2 g von dem Gewichte des Lösungsmittels abziehen.

Im übrigen ist die Formel, nach welcher das Molekulargewicht aus den Versuchsergebnissen berechnet wird, die gleiche wie bei der Schmelzpunktmethode:

$$M = \frac{k s}{\Delta L};$$

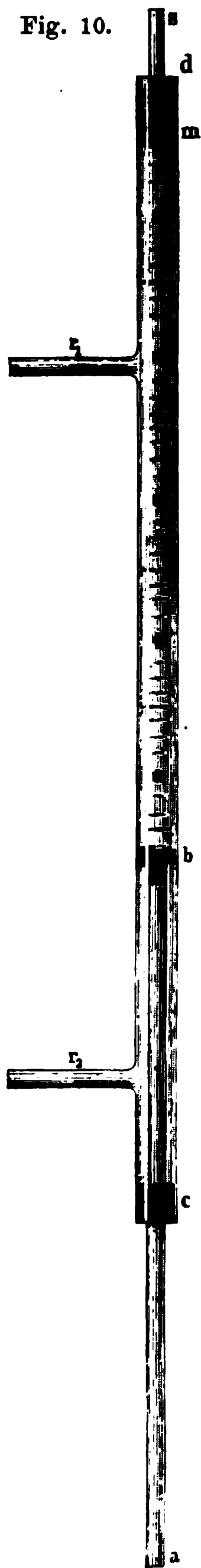
nur nimmt hier *k* ganz andere Werte an. Diese Werte von *k* für die Siedemethode sind für 12 verschiedene Flüssigkeiten in folgender Tabelle zusammengestellt.

Konstanten  
der Siede-  
punkts-  
erhöhung.

#### Konstanten der Siedepunktserhöhung.

Lösungsmittel	<i>k</i>	Lösungsmittel	<i>k</i>
Wasser . . . . .	520	Äthylenbromid . . . . .	6320
Äthylalkohol . . . . .	1150	Benzol . . . . .	2670
Eisessig . . . . .	2530	Phenol . . . . .	3040
Aceton . . . . .	1670	Anilin . . . . .	3220
Äthylacetat . . . . .	2610	Chloroform . . . . .	3660
Äthyläther . . . . .	2110	Schwefelkohlenstoff . . . . .	2370

Fig. 10.



## Methoden zur Bestimmung des Atomgewichtes.

Hat man nach der einen oder andern der beschriebenen Methoden das Molekulargewicht eines Grundstoffes ermittelt, so handelt es sich weiter darum, festzustellen, aus wie viel Atomen das Molekül dieses Stoffes besteht. Hierfür können im wesentlichen drei Wege eingeschlagen werden.

Am einfachsten liegen die Verhältnisse bei den Metallen, die dem Gesetze von Dulong und Petit gehorchen. Ihre Moleküle bestehen nur aus einem Atom, und die Bestimmung der spezifischen Wärme (S. 65) ergibt daher mit dem Molekulargewicht gleichzeitig auch das Atomgewicht.

Bei den Gasen und Dämpfen liefert die Bestimmung der Schallgeschwindigkeit nach Kundt ein sehr bequemes Mittel, um festzustellen, ob ihre Moleküle aus einem oder aus mehreren Atomen bestehen.

Eine etwa 2 cm weite, 130 cm lange Glasröhre *cd* (Fig. 10) ist durch die Stopfen *c* und *m* geschlossen. In *c* ruht der Schwerpunkt des Glasstabes *ab*, der bei *b* eine lose Korkscheibe trägt. Durch Reiben mit einem feuchten Tuchstreifen versetzt man den Glasstab in Längsschwingungen, die in dem Rohre *cd* stehende Wellen erzeugen. Diese Wellen macht man durch eingestreutes Korkpulver oder Kieselsäureanhydrid sichtbar und mißt ihre Länge, um sie mit der Länge des Glasstabes zu vergleichen. Kennt man nun die Schallgeschwindigkeit im Glase, so kann man daraus die Geschwindigkeit in jedem Gase bestimmen, mit dem man das Rohr *cd* durch *r*<sub>1</sub> und *r*<sub>2</sub> gefüllt hat.

Aus der Schallgeschwindigkeit ergibt sich das Verhältnis der spezifischen Wärmen; beträgt dieses 1,67, wie bei den Edelgasen (Helium, Neon, Argon, Krypton, Xenon) und bei den Metaldämpfen, so bestehen die Moleküle des Gases nur aus einem Atom, und mit der Molekulargewichtsbestimmung aus der Gasdichte ist gleichzeitig auch die Atomgewichtsbestimmung fertig. Im andern Falle erhält man viel niedrigere Werte (S. 41).

Die sicherste und schärfste Methode zur Unterscheidung einatomiger Grundstoffe von mehratomigen und zur Bestimmung der Atomanzahl im Molekül

Schallgeschwindigkeit in Gasen.

bietet aber für alle im Gaszustande bekannten Elemente die Beobachtung der Volumverhältnisse beim chemischen Umsatz.

Die Volumverhältnisse bei den chemischen Umsetzungen, die im folgenden abgehandelt werden, liefern den exakten Beweis, daß nicht nur das Molekül des Chlors, des Broms und des Jods, sondern auch die Moleküle des Wasserstoffs, Stickstoffs und Sauerstoffs aus je zwei gleichen Atomen bestehen. Also auch bei diesen noch bei recht niedrigen Temperaturen permanenten und bei Glühhitze nicht dissociirenden Gasen ist die Unregelmäßigkeit, welche sie hinsichtlich ihrer specifischen Wärme zeigen, auf eine innermolekulare Bewegung zurückzuführen, indem die beiden Atome, welche bei diesen Gasen zu je einem Molekül vereinigt sind, Schwingungen gegen einander auszuführen vermögen. In dem Phosphor werden wir gar einen Körper kennen lernen, der einen aus vieratomigen Molekülen bestehenden, recht beständigen Dampf liefert. Andere Dämpfe, deren Moleküle den Volumverhältnissen nach ebenfalls aus einer größeren Zahl gleicher Atome zusammengesetzt sind, wie z. B. der Dampf des Schwefels oder des Arsens, sind leichter zersetzlich und gehen bei hoher Temperatur unter sehr starker Volumvermehrung in leichtere, aus zwei- oder einatomigen Molekülen bestehende Dämpfe über.

### Räumliche Gesetzmäßigkeiten bei der chemischen Vereinigung gasförmiger Elemente.

Wenn sich gasförmige Körper mit einander vereinigen, so geschieht dies nicht nur nach unveränderlichen relativen Gewichtsmengen, sondern auch nach bestimmten einfachen Raum- oder Volumverhältnissen, welche sich nach dem Avogadro'schen Gesetze (S. 35) leicht im voraus berechnen lassen. Die Thatsache, daß sich in gleichen Räumen verschiedener Gase gleich viel Moleküle befinden, haben wir ja bereits als eine notwendige Folge der mechanischen Grundeigenschaften der Gase erkannt.

Gasförmige Körper verbinden sich nur in einfachen Raumverhältnissen.

Dieses Gesetz führt nun zu höchst merkwürdigen Folgerungen, wenn wir es auf die Umsetzung eines ganz einfachen, also aus einatomigen Molekülen bestehenden Elementargases anwenden. Da die Moleküle eines solchen Gases nicht mehr zerlegbar sind, so kann auch durch die Verbindung des Gases mit irgend einem andern Elemente die Anzahl der vorhandenen Moleküle und damit auch der Raum, den diese einnehmen, in keiner Weise vermehrt werden.

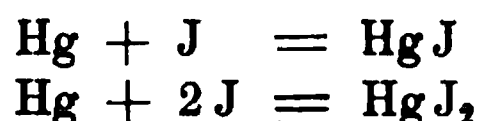
Einatomige Gase können bei chemischen Reaktionen niemals an Volumen zunehmen.

Bei den einatomigen Edelgasen Helium, Neon, Argon, Krypton und Xenon läßt sich dies nicht zeigen, weil sie keine Neigung besitzen, mit andern Elementen Verbindungen einzugehen. Dagegen eignen sich die sehr reaktionsfähigen Dämpfe der Metalle dazu. Mit allen im Gaszustande bekannten Metallen läßt sich also dieses überraschende Experiment ausführen.

Werfen wir z. B. in ein mit Quecksilberdampf gefülltes Gefäß, etwa in eine erhitzte Victor Meyersche Birne (A in der Fig. 7 auf S. 66), festes Jod hinein, so verdampft das Jod sofort, aber eine Vermehrung des Dampfolumens tritt merkwürdigerweise dadurch nicht

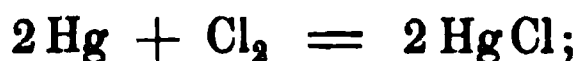
Dies läßt sich bei den Metalldämpfen experimentell nachweisen.

ein. Die Ursache liegt darin, daß das Jod in dem Maße, als es verdampft, sich sofort mit dem Quecksilber zu dampfförmigem Quecksilberjodür  $\text{HgJ}$  oder Quecksilberjodid  $\text{HgJ}_2$  verbindet. Da nach den Gleichungen



aus jedem Quecksilbermolekül ein Molekül Quecksilberjodür oder ein Molekül Quecksilberjodid wird, so bleibt die Anzahl der Moleküle und damit auch das Volumen völlig ungeändert.

Leiten wir in das mit Quecksilberdampf gefüllte Gefäß Chlorgas ein, so ist die Erscheinung wo möglich noch auffallender. In ein Litergefäß voll Quecksilberdampf können wir einen halben, ja sogar einen ganzen Liter Chlorgas einleiten, ohne daß das Volumen irgendwie zunimmt. Die Reaktion verläuft auch hier in zwei Phasen; nach Zugabe von einem halben Liter Chlorgas ist alles Quecksilber in Quecksilberchlorür  $\text{HgCl}$  verwandelt nach der Gleichung:



bei weiterem Zuleiten von Chlorgas entsteht Quecksilberchlorid  $\text{HgCl}_2$ :



Auch bei diesen Reaktionen bleibt die Anzahl der Moleküle unverändert, da aus einem Quecksilbermolekül  $\text{Hg}$  nur ein Molekül Quecksilberchlorür  $\text{HgCl}$  oder ein Molekül Quecksilberchlorid  $\text{HgCl}_2$  entstehen kann, also auch aus einem Liter Quecksilberdampf nur ein Liter Quecksilberchlorürdampf oder ein Liter Quecksilberchloriddampf.

Erst wenn auf jedes Molekül Quecksilber ein Molekül Chlor, also auf jeden Kubikcentimeter Quecksilberdampf ein Kubikcentimeter Chlorgas zugetreten ist, verschwindet das ferner-zugeleitete Gas nicht mehr, sondern trägt in normaler Weise zur Vermehrung des Dampfolumens bei.

Analog dem Jod und dem Chlor verhält sich auch gegen den Quecksilberdampf z. B. das Brom und der Schwefel. Andere Elemente verbinden sich nicht so direkt mit dem Quecksilber durch einfaches Zusammenbringen in der Wärme; stellt man aber auf Umwegen ihre Quecksilberverbindungen her, so ergibt sich das nämliche Resultat: es existiert keine einzige Quecksilberverbindung, die im Gaszustande einen größeren Raum einnimmt als das in ihr enthaltene Quecksilber. Ebenso verhält es sich mit den übrigen im Gaszustande bekannten Metallen, und wir können ganz allgemein den Satz aufstellen:

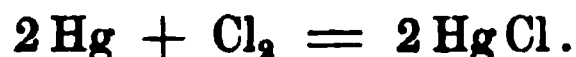
Im Dampfzustande nimmt keine Metallverbindung einen größeren Raum ein als das in ihr enthaltene Metall. Alle einfachen Metallverbindungen nehmen in Gasform bei genügend hoher Temperatur genau den gleichen Raum ein wie das darin enthaltene Metall.

Die Metalle beanspruchen im Gaszustande ebenso viel Raum wie ihre Verbindungen.

Erst in dieser Allgemeinheit liegt das Überzeugende der besprochenen Thatsachen, die zu dem Schlusse führen, daß die Moleküle der Metalle nur aus einem Atome bestehen, und daß demgemäß die Molekulargewichte der Metalle gleichzeitig ihre Atomgewichte sind.

Bei einigen sehr bekannten, nicht metallischen Elementargasen, dem Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Chlor, läßt sich dagegen mit Leichtigkeit eine Spaltung des Moleküles in zwei Atome durch chemischen Umsatz erzielen.

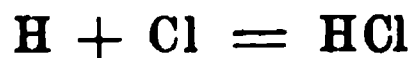
Auf Seite 72 haben wir unter anderm ein Experiment beschrieben, bei welchem aus einem halben Liter Chlorgas durch Einwirkung von Quecksilberdampf ein ganzer Liter Quecksilberchlorürdampf entsteht. Dieses einzige Experiment beweist schon mit voller Schärfe, daß das Molekül des Chlorgases spaltbar ist: aus einem Volumen Chlorgas entstehen zwei Volumina Quecksilberchlorürdampf, also auch aus jedem Molekül Chlor zwei Moleküle Quecksilberchlorür nach der Gleichung:



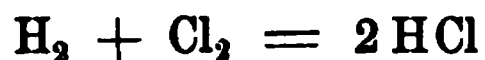
Ebenso verhält sich das Chlorgas vielen andern Elementen gegenüber.

Läßt man z. B. im Licht oder in der Wärme auf Chlorgas Wasserstoffgas einwirken, so entstehen wiederum aus jedem Liter Chlorgas zwei Liter Salzsäuregas, also aus jedem Molekül Chlorgas zwei Moleküle Salzsäuregas. Messen wir aber die Menge von Wasserstoffgas, welche notwendig ist, um einen Liter Chlorwasserstoffgas zu erzeugen, so ergibt sich, daß auch von diesem Gase nicht ein ganzer, sondern nur ein halber Liter verbraucht wird. Dieser einfache Versuch beweist also nicht nur die zusammengesetzte Natur des Chlormoleküls, sondern gleichzeitig auch die zusammengesetzte Natur des Wasserstoffmoleküls.

Auf Grund dieser Beobachtungen werden wir also die Umsetzung zwischen Wasserstoff und Chlor nicht in die einfache Form



kleiden dürfen, wie man dies früher wohl oft gethan hat. Der genaue Ausdruck der Thatsachen wird vielmehr durch die Gleichung



gegeben. Eine strenge Beobachtung der bei solchen Formelbildern sich darbietenden, dem Anfänger auf den ersten Blick vielleicht nebensächlich und unbedeutend erscheinenden Unterschiede ist nicht nur vom theoretischen Standpunkte aus geboten. Die richtige Formulierung der beim chemischen Umsatze gasförmiger Körper stattfindenden Reaktionen hat vielmehr gleichzeitig eine eminent praktische Bedeutung,

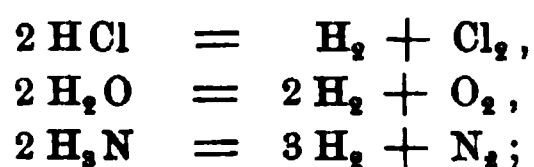
Die nichtmetallischen Gase: Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Chlor, beanspruchen dagegen nur halb so viel Raum als ihre einfachsten gasförmigen Verbindungen.

Dies liegt daran, daß ihre Moleküle zusammengesetzter Natur sind.

Die chemischen Formeln sind der einfachste Ausdruck nicht nur für die gewichtlichen, sondern auch für die räumlichen Gesetzmäßigkeiten bei chemischen Umsetzungen.

weil die chemischen Gleichungen uns nicht allein angeben, welche Gewichtsmengen, sondern auch welche Raummengen der Gase mit einander in Reaktion treten. Wir wollen dies an einigen Beispielen erläutern, indem wir der oben gegebenen Bildungsgleichung des Salzsäuregases (Chlorwasserstoffgases) noch zwei andere Gleichungen beifügen.

Der Wasserstoff giebt Verbindungen nicht nur mit Chlor, sondern auch z. B. mit Sauerstoff und mit Stickstoff. Das Wasser  $H_2O$  entsteht direkt aus den beiden Elementen Wasserstoff und Sauerstoff; das Ammoniakgas  $NH_3$  läßt sich auf Umwegen aus seinen Grundstoffen Wasserstoff und Stickstoff erhalten. Bei allen drei Verbindungen, dem Salzsäuregas, dem Wasser und dem Ammoniakgas, können wir eine Zerlegung in ihre Elemente durch elektrische Energie erzielen. Die Gleichungen, welche diese drei Umsetzungen schildern, lauten:



denn aus zwei Litern Salzsäuregas entsteht nur ein Liter Wasserstoffgas und ein Liter Chlorgas, aus zwei Litern Wasserdampf dagegen entstehen zwei Liter Wasserstoffgas neben einem Liter Sauerstoffgas, endlich aber aus zwei Litern Ammoniakgas drei Liter Wasserstoffgas neben einem Liter Stickgas.

Diese Versuche beweisen zugleich, daß die Moleküle aller vier besprochenen Elementargase nicht ganz einfacher Natur sind, sondern sich in je zwei Atome spalten lassen. In voller Übereinstimmung damit steht die auf Seite 41 bereits erläuterte physikalische Unregelmäßigkeit, welche gerade diese vier Gase, und mit ihnen das dem Chlor so ähnliche Brom, gegenüber den sich ganz normal verhaltenden Elementen Helium, Neon, Argon, Krypton, Xenon und Quecksilber zeigen.

Typische Verbindungen.

Den oben besprochenen drei Verbindungen: dem Salzsäuregas, dem Wasser und dem Ammoniak, wollen wir für unsere weiteren Betrachtungen noch das Methan zugesellen, ein aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehendes Gas, welches nach der Formel  $CH_4$  zusammengesetzt ist, sich in den Kohlengruben und in den Sümpfen entwickelt und daher in der Praxis meist als Sumpfgas oder Grubengas bezeichnet wird. Wir haben dann folgende Reihe von Wasserstoffverbindungen:



Man thut gut, sich diese vier Verbindungen ihrem Charakter nach genau einzuprägen, denn sie sind vorbildlich für die Zusammensetzung und die Eigenschaften sehr vieler anderer Verbindungen. Man bezeichnet die genannten vier Stoffe daher auch als typische Verbindungen. Diese Stoffe unterscheiden sich wesentlich von einander durch die in gleichen Räumen enthaltenen ganz verschiedenen Wasser-

stoffmengen, die sich zu einander verhalten wie 1:2:3:4. Wenn es uns möglich wäre, den Wasserstoff so aus diesen vier Verbindungen abzuscheiden, daß er ein aus einatomigen Molekülen bestehendes Gas darstellte, so würde ein Liter Salzsäuregas einen Liter, ein Liter Wasserdampf zwei Liter, ein Liter Ammoniakgas drei Liter und ein Liter Grubengas vier Liter Wasserstoff liefern. Daß die Wasserstoffvolumina in Wirklichkeit nur halb so groß gefunden werden, hat seinen Grund lediglich in der Eigentümlichkeit des Wasserstoffs, sich beim Freiwerden sofort zu zweiatomigen Molekülen zu polymerisieren.

Wenn man nun den genannten vier typischen Verbindungen andere Verbindungen zuordnet, so gelangt man zu einer weiteren Einteilung der Elemente in eine Anzahl von Gruppen. Wenn wir nämlich sehen, daß das Brom z. B. mit dem Wasserstoff eine Verbindung  $\text{HBr}$  liefert, die nach dem Typus des Salzsäuregases  $\text{HCl}$  zusammengesetzt ist, so liegt es nahe, das Brom mit dem Chlor in Parallele zu stellen; ebenso den Schwefel mit dem Sauerstoff, weil er eine Verbindung  $\text{H}_2\text{S}$  liefert, den Phosphor mit dem Stickstoff, weil seine Wasserstoffverbindung nach der Formel  $\text{PH}_3$  zusammengesetzt ist, und endlich das Silicium und das Zinn mit dem Kohlenstoff, weil sie Verbindungen  $\text{SiCl}_4$  und  $\text{SnCl}_4$  liefern, welche nach dem Typus des Grubengases zusammengesetzt erscheinen. Man bezeichnet ferner als Valenz oder Wertigkeit die Eigentümlichkeit gewisser Elemente, mit Vorliebe nur eine ganz bestimmte Anzahl von Wasserstoffatomen oder auch von Chloratomen oder damit verwandten andern Atomen zu binden.

Brom gehört zur Gruppe des Chlors, Schwefel zu der des Sauerstoffs, Phosphor zur Stickstoffgruppe, Si und Sn zum C.

Valenz.

Affinität.

Was die Atome veranlaßt, zu zusammengesetzten Molekülen sich zu vereinigen, wissen wir nicht. Die rätselhafte Kraft, welche bei ihnen wirksam ist, nennt man Affinität oder Verwandtschaft; früher brauchte man speziell für die Erscheinungen des doppelten Umsatzes auch vielfach das Wort Wahlverwandtschaft.

Diese Ausdrücke sind sehr alt, haben ihre bestimmte Geschichte und werden sich vor der Hand wohl kaum beseitigen lassen, obwohl sie so unglücklich wie möglich gewählt sind. Schon eine ganz oberflächliche Betrachtung chemischer Vorgänge zeigt nämlich, daß nicht diejenigen Atome die größte Affinität zu einander zeigen, welche verwandte Eigenschaften besitzen, sondern daß im Gegenteil die Elemente sich am festesten binden, deren Eigenschaften ganz unähnlich sind. Dieser Umstand weist auf eine Analogie zwischen den Affinitätserscheinungen und den elektrischen Erscheinungen hin, da auch bei der Elektrizität die polar entgegengesetzt geladenen Körper sich am stärksten anziehen. In der That sind seit Berzelius eine Reihe von Versuchen gemacht worden, die chemische Wahlverwandtschaft auf elektrische Erscheinungen zurückzuführen. Diese Bestrebungen haben im einzelnen zwar zu schönen Ergebnissen geführt, eine Lösung des Rätsels der chemischen Affinität bis jetzt aber nicht gebracht.



## Zweiter Teil.

# Metalloide.

---

Die meisten  
Grundstoffe  
haben  
metallische  
Eigen-  
schaften.

Bei weitem die Mehrzahl der auf S. 50 und 61 aufgeführten 77 chemischen Grundstoffe sind feste, mehr oder weniger leicht schmelzbare Körper von hohem Glanze und außerordentlicher Undurchlässigkeit für das Licht, welche Wärme und Elektrizität gut leiten und zwar im kalten Zustande noch besser als im erhitzten. Diese Grundstoffe nennen wir Metalle; wir zählen deren 56.

Nur wenige  
machen eine  
Ausnahme.

Während wir somit den metallischen Zustand als den normalen bei den Grundstoffen betrachten müssen, zeigt eine verhältnismäßig kleine Schar von Elementen wesentlich abweichende Eigenschaften. Zum Teil gasförmig oder doch leicht flüchtig, zum Teil starr bis zur Unschmelzbarkeit, leiten sie Wärme und Elektrizität schlecht und zwar im kalten Zustande noch schlechter als im erhitzten. Ihnen fehlt der Metallglanz; sie werden Nichtmetalle oder Metalloide genannt. Die Mannigfaltigkeit der Erscheinungen, welche die Nichtmetalle bei chemischen Reaktionen darbieten, veranlaßt uns, diese Gruppe von Elementen zuerst abzuhandeln.

Von den 77 Elementen wollen wir folgende 21 Grundstoffe als Metalloide bezeichnen:

Antimon	Germanium	Sauerstoff
Argon	Helium	Schwefel
Arsen	Jod	Selen
Bor	Kohlenstoff	Silicium
Brom	Krypton	Stickstoff
Chlor	Neon	Wasserstoff
Fluor	Phosphor	Xenon.

Die Grenze  
ist keine  
scharfe.

Diese Auswahl bleibt bis zu einem gewissen Grade eine willkürliche, denn einige der genannten Grundstoffe, z. B. das Antimon und das Germanium, nähern sich in ihren Eigenschaften den Metallen. Eine strenge Grenzlinie läßt sich eben überhaupt nicht ziehen; wir werden später unter den Metallen wieder solche kennen lernen, welche, wie z. B. das Osmium, stark zu den Metalloiden hinneigen.

Diejenigen Metalloide, welche nur ein Atom Wasserstoff zu binden vermögen, können wir als einwertig von den übrigen absondern, welche sich, je nachdem ihre Wasserstoffverbindungen nach dem Typus



(S. 74) des Wassers, des Ammoniaks oder des Sumpfgases zusammengesetzt sind, in drei weitere Gruppen ordnen. Dazu kommen als fünfte Unterabteilung die Edelgase, welche, ähnlich den Edelmetallen, allen chemischen Einflüssen widerstehen.

<i>Einwertig:</i>	<i>Zweiwertig:</i>	<i>Dreiwertig:</i>	<i>Vierwertig:</i>	<i>Ohne Verbindungs- fähigkeit:</i>
Wasserstoff	Sauerstoff	Stickstoff	Kohlenstoff	Helium
Chlor	Schwefel	Phosphor	Silicium	Neon
Brom	Selen	Arsen	Germanium	Argon
Jod		Antimon		Krypton
Fluor		Bor		Xenon.

Da diese Wertigkeit oder Valenz der Metalloide aber häufig eine andere wird, wenn wir nicht die Verbindungen mit Wasserstoff, sondern z. B. diejenigen mit Sauerstoff der Betrachtung zu Grunde legen, so müssen wir die Valenz als eine zwar wichtige, aber doch nicht unveränderliche Eigenschaft dieser Grundstoffe auffassen. Die Angabe der Wertigkeit eines Elementes wird uns daher zunächst mehr als mnemotechnisches Hilfsmittel von Nutzen sein. Denn gehen wir der Sache auf den Grund, und beachten wir, daß Chlor, Brom, Jod in gewissen Verbindungen dreiwertig, fünfwertig und siebenwertig auftreten, während dem Wasserstoff und dem Fluor die Fähigkeit dazu ganz abgeht; daß Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon in vielen Verbindungen fünfwertig sind, das Bor dagegen sich ausschließlich dreiwertig zeigt: so erhellt, daß in den oben gewonnenen vier Gruppen von Nichtmetallen doch zum Teil noch sehr heterogene Elemente bei einander stehen. Um festere Merkmale für die Gruppierung zu gewinnen, werden wir daher noch etwas näher auf das Wesen des metalloiden Zustandes eingehen müssen.

Die Valenz der Metalloide ist keine unveränderliche Eigenschaft.

Die Ursachen, aus welchen die Metalloide in ihren Eigenschaften vom normalen metallischen Zustande abweichen, sind sehr verschieden. Wir können nach dieser Richtung sechs Gruppen von Nichtmetallen unterscheiden. Drei Elemente, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff, bilden Moleküle von je zwei sehr fest mit einander verbundenen Atomen; dadurch ist ihr Verbindungsvermögen so vollständig befriedigt, daß diese Moleküle fast gar keine anziehenden Kräfte auf einander ausüben und daher vollkommene Gase sind; fünf andere, nämlich die oben genannten Edelgase, besitzen anscheinend keine Affinitätskräfte, haben schon in freiem Atomzustande Gasform und kommen daher dem Verhalten eines idealen Gases (S. 33) noch erheblich näher, als jene drei Hauptgase. Andererseits bildet der Schwefel mit dem Selen eine Gruppe minder flüchtiger Metalloide, welche im festen Zustande offenbar ein recht hohes Molekulargewicht besitzen, in Dampf- form bei höherer Temperatur aber zweiatomige Moleküle geben; der Phosphor mit dem Arsen und Antimon eine weitere Gruppe, welche durch die Neigung zur Bildung vieratomiger Moleküle charakterisirt

Einteilung der Metalloide in sechs Gruppen.

ist. Endlich ist eine weitere Gruppe sehr flüchtiger Elemente gekennzeichnet durch zweiatomige Moleküle, welche eine überraschend große Reaktionsfähigkeit und Neigung zum Zerfall in einatomige Moleküle zeigen: dies sind die Halogene. Die letzte Gruppe bildet im Anschluß an den Kohlenstoff eine kleine Zahl starrer, sehr schwer flüchtiger Grundstoffe, ausgezeichnet durch die große Festigkeit, mit welcher ihre Atome sich mit gleichen Atomen zu größeren Molekülen vereinigen. Wir werden demgemäß die Metalloide in dieser Reihenfolge behandeln:

<i>I. Gruppe</i> (Hauptgase):	<i>II. Gruppe</i> (Edelgase):	<i>III. Gruppe</i> (Schwefelgruppe):
Sauerstoff	Helium	Schwefel
Wasserstoff	Neon	Selen.
Stickstoff.	Argon	
	Krypton	
	Xenon.	
<i>IV. Gruppe</i> (Halogene):	<i>V. Gruppe</i> (Phosphorgruppe):	<i>VI. Gruppe</i> (Kohlenstoffgruppe):
Chlor	Phosphor	Bor
Brom	Arsen	Kohlenstoff
Jod	Antimon.	Silicium
Fluor.		Germanium.

### I. Gruppe:

## Hauptgase.

### Sauerstoff, O<sub>2</sub>.

*Synonyma: Oxygenium; Dephlogistisirte Luft, Feuerluft, Lebensluft, Atemluft; Oxygène (franz.); Oxygen (engl.); Кислородъ (Kislород, russ.).*

Atomgewicht: O = 15,88. Molekulargewicht: O<sub>2</sub> = 31,76. Siedepunkt — 181 Grad. Dichte des flüssigen Sauerstoffs beim Siedepunkt (Wasser = 1) 1,135. Gasdichte auf Wasserstoff = 1 bezogen 15,875; auf Luft = 1 bezogen 1,1056. Absolutes Gewicht: 1 Liter bei 0 Grad und 760 mm Barometerstand wiegt unter dem 45. Breitengrade im Meeresniveau 1,4292 g. Zweiwertig.

Vorkommen.

Der Sauerstoff ist, wie wir bereits aus der Tabelle auf Seite 52 ersehen haben, derjenige Grundstoff, welcher in der größten Menge auf unserer Erdrinde vorkommt. Wasser, Luft und Erde — alles dies sind sauerstoffhaltige Stoffe. Trockene Luft enthält davon etwa 21 Proz.; die Felsgesteine, durch deren Verwitterung die Erde entsteht, enthalten 44 bis 48 Proz. Sauerstoff, und reines Wasser enthält sogar 88,8 Proz. Sauerstoff.

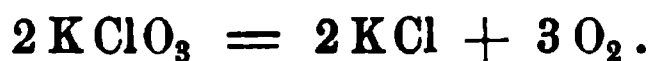
Bildung.

In der Natur bilden sich täglich große Mengen von Sauerstoffgas durch die Thätigkeit der grünen Pflanzenteile, welche unter Mitwirkung des Sonnenlichtes Kohlendioxyd und Wasser unter Sauerstoffentwicklung zu zerlegen vermögen.

Zur Darstellung von Sauerstoff kann man von der Luft ausgehen, welche das Sauerstoffgas in freiem Zustande enthält; es ist aber nicht ganz leicht, dieses Element aus der Luft in reinem Zustande zu gewinnen, da die Scheidung von den übrigen luftförmigen Bestandteilen der Atmosphäre, namentlich die Scheidung von Stickstoff, welcher die Hauptmenge der atmosphärischen Luft ausmacht, erhebliche Schwierigkeiten verursacht. Leichter erhält man reinen Sauerstoff durch Zersetzung des Wassers; das bequemste Ausgangsmaterial zur Darstellung von Sauerstoff bieten aber eine Anzahl sauerstoffreicher Verbindungen, welche sich leicht unter Freiwerden von Sauerstoff zersetzen. Zum Teil thun sie dies schon beim einfachen Erhitzen; das „rote Präcipitat“ oder Quecksilberoxyd giebt dabei, wie wir auf Seite 47 gesehen haben, die Gesamtmenge seines Sauerstoffs ab nach der Gleichung

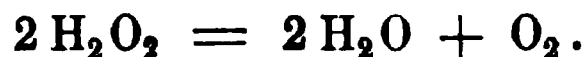


ähnlich verhält sich das Kaliumchlorat oder chlorsaure Kalium, welches 39,17 Proz. Sauerstoff enthält und diesen bei hoher Temperatur vollständig abgiebt:



Andere Körper, wie z. B. der Salpeter, geben beim Erhitzen nur einen Teil ihres Sauerstoffs ab; wieder bei anderen, z. B. beim Braunstein (Mangandioxyd) oder beim Kaliumdichromat (rotes chromsaures Kalium), wird die Sauerstoffentwicklung durch Zugabe starker Säuren (Schwefelsäure) erleichtert. Eine kleine Gruppe sauerstoffreicher Verbindungen endlich giebt schon bei gewöhnlicher Temperatur Sauerstoff ab, wenn sie mit fein verteilten Edelmetallen, mit Metallsalzen oder auch mit gewissen anderen sauerstoffhaltigen Substanzen in Berührung gebracht werden.

So ist z. B. das Wasserstoffsuperoxyd ein Körper, der neben kaum 6 Proz. Wasserstoff 94,08 Proz. Sauerstoff enthält und die Hälfte dieser Sauerstoffmenge sehr leicht abgiebt. In reinem Zustande läßt sich das Wasserstoffsuperoxyd einige Zeit aufbewahren; sehr viele Körper veranlassen es aber, unter lebhaftem Aufschäumen die Hälfte seines Sauerstoffs in Gasform abzugeben und sich dabei in einfaches Wasser zu verwandeln:



Besonders geeignet zur Darstellung von Sauerstoff ist nun die Einwirkung anderer sauerstoffhaltiger Körper auf Wasserstoffsuperoxyd, wenn diese sauerstoffhaltigen Körper in Berührung mit Wasserstoffsuperoxyd auch ihrerseits veranlaßt werden, Sauerstoff abzugeben. Dies thun z. B. das Kaliumpermanganat (übermangansaures Kalium) und die Hypochlorite (unterchlorigsauren Salze). Letztere geben dabei die Gesamtmenge ihres Sauerstoffs ab; für das Natriumhypochlorit (unterchlorigsaure Natrium), dessen Lösung als Bleichflüssigkeit (Eau

Darstellung:

aus Luft,

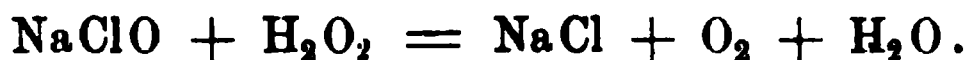
durch Wasserzersetzung,

aus sauerstoffreichen Verbindungen,

aus Wasserstoffsuperoxyd

und Hypochloriten.

de Labarraque) allgemein bekannt ist, läßt sich diese Reaktion durch folgende Gleichung wiedergeben:



Nach den auf S. 62 angestellten Betrachtungen ist es leicht, die Menge des Sauerstoffgases zu berechnen, welche nach dieser Gleichung frei wird, wenn man sich nur merkt, daß die Gase bei Zimmertemperatur in je 24 Litern ein Mol oder Grammmolekül enthalten (S. 38). Um einen Liter Sauerstoff zu entwickeln, hat man also nach obigen Gleichungen nur  $\frac{1}{24}$  Mol oder 3,1 g Natriumhypochlorit nötig, während von Quecksilberoxyd  $\frac{1}{12}$  Mol oder 25,2 g, von Kaliumchlorat  $\frac{1}{24}$  Mol oder 3,4 g erforderlich sind. Bei Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds für sich liefert  $\frac{1}{12}$  Mol oder 2,8 g einen Liter Sauerstoff, während bei Zersetzung mit Natriumhypochlorit  $\frac{1}{24}$  Mol oder 1,4 g Wasserstoffsuperoxyd genügen. In der Praxis nimmt man statt des Natriumhypochlorits das Calciumhypochlorit, welches in dem Chlorkalk oder Bleichkalk jederzeit leicht zugänglich ist. Die Einzelheiten der Methoden, welche sich im Laufe vieljähriger Erfahrung als praktisch zur Bereitung von Sauerstoff bewährt haben, sollen erst S. 89 bis 92 behandelt werden, da es uns hier zunächst nur darauf ankam, einen allgemeinen Überblick über die Wege zu geben, welche zur Entwicklung dieses Gases eingeschlagen werden können.

Eigen-  
schaften.

Farbloses,  
geruch- und  
geschmack-  
loses Gas.

Die äußeren Eigenschaften des Sauerstoffs sind von denen der uns umgebenden atmosphärischen Luft wenig verschieden. So wie letztere ist er vollkommen durchsichtig, farblos, geruchlos, geschmacklos; dagegen besitzt er ein etwas höheres Volumgewicht als diese; denn setzen wir das Volumgewicht der atmosphärischen Luft = 1, so ist jenes des Sauerstoffs 1,108. Ferner ist sein Lichtbrechungsvermögen geringer als das der atmosphärischen Luft, es verhält sich zur Strahlenbrechung der letzteren wie 0,8616 : 1.

Stellen wir eine mit atmosphärischer Luft gefüllte Flasche neben eine solche, welche Sauerstoff enthält, und neben diese eine leere, d. h. luftleer gepumpte, so können wir durch unsere äußeren Sinne keinerlei Unterschied wahrnehmen, da eben diese beiden Gase durch die Abwesenheit derjenigen Eigenschaften ausgezeichnet sind, welche auf unsere äußeren Sinne wirken. Davon, daß zwei dieser Flaschen Gase enthalten, sonach nicht im eigentlichen Sinne leer sind, können wir uns aber leicht überzeugen. Bringen wir nämlich den Inhalt dieser Flaschen in ein Medium, welches nicht gasförmig, sondern flüssig ist und die fraglichen Gase nicht auflösen vermag; öffnen wir z. B. die Flaschen, mit der Mündung nach oben gekehrt, unter Wasser oder Quecksilber, so sehen wir in dem Maße, wie die Flüssigkeit in die Flaschen eintritt, daraus die Gase in Gestalt von sogenannten Luftblasen entweichen, während, wenn wir die luftleer gepumpte Flasche unter einer Flüssigkeit öffnen, letztere sogleich mit Gewalt in die Flasche stürzt, ohne daß daraus irgend etwas entweicht. Farblose Gase können wir daher erst dann sehen, wenn sie sich in Medien befinden, die nicht ebenfalls farblos und gasförmig wie die atmosphärische Luft sind.

Brennbare  
Körper  
verbrennen  
darin mit  
erhöhtem  
Glanze, in  
kürzerer  
Zeit und mit  
stärkerer  
Wärmeent-  
wicklung.

So wenig der Sauerstoff von der atmosphärischen Luft durch sein Aussehen verschieden ist, so leicht ist es, ihn von dieser und von anderen Gasen durch sein Verhalten zu brennenden Körpern zu unterscheiden. Brennbare Körper verbrennen darin nämlich viel rascher, d. h. in kürzerer Zeit, mit viel glänzenderer Lichterscheinung und mit viel bedeutenderer Wärmeentwicklung als in atmosphärischer Luft.

Wenn man in eine mit Sauerstoffgas gefüllte Flasche einen brennenden Holzspan bringt, so geht die Verbrennung sogleich mit viel höherem Glanze als in der Luft von statten, und der Span wird sehr rasch verzehrt. Zieht man den Span wieder heraus und bläst ihn aus, jedoch so, daß er an einer Stelle zu glimmen fortfährt, bringt ihn aber dann abermals in die Flasche, so entzündet er sich darin von selbst wieder. Schwefel brennt bekanntlich an der Luft mit blaßblauer, sehr wenig leuchtender Flamme. Zündet man nun aber etwas Schwefel an, der sich in einem eisernen, an einem langen Stiele befestigten Löffelchen befindet, und senkt das Löffelchen in eine mit Sauerstoffgas gefüllte Flasche, so verbrennt der Schwefel sehr rasch mit einer schön lasurblauen, stark leuchtenden Flamme. Glimmender Zunder, glimmende Kohle verbrennen im Sauerstoff mit lebhafter Lichtentwicklung; brennender Phosphor mit einem Lichte, das dem der Sonne nahe kommt. So wie die zu Beispielen gewählten Körper verhalten sich alle übrigen, welche in der Luft brennen; alle brennen im Sauerstoff rascher, glänzender und mit stärkerer Wärmeentwicklung.

Im Sauerstoff brennen aber auch Körper, welche in der Luft entweder nicht oder nur bei sehr hoher Temperatur und bei sehr feiner Verteilung brennen. Wir können z. B. einen Eisendraht, solange wir wollen, in eine Flamme halten, und er wird nicht verbrennen, höchstens wird er glühend; wenn wir aber einen spiralförmig gewundenen Eisendraht oder eine stählerne Uhrfeder, gehörig erhitzt, in eine Flasche mit Sauerstoffgas bringen, so beginnt alsbald das Eisen mit sehr glänzender Lichterscheinung und unter sehr lebhaftem Funken-sprühen zu verbrennen.

Das Sauerstoffgas ist atembar, d. h. es kann ohne Nachteil eingeatmet werden. Bringt man Tiere in mit Sauerstoff gefüllte Räume, so atmen sie darin gerade so wie in gleich großen, mit atmosphärischer Luft gefüllten Räumen. Deshalb wird der Sauerstoff auch Lebensluft genannt. Das Blut solcher Tiere findet man viel heller rot gefärbt. Sauerstoff erteilt überhaupt dem Blute, auch wenn es damit geschüttelt wird, eine hellere Farbe.

In Wasser ist der Sauerstoff sehr

Erdmann, Lehrbuch der anorganischen Chemie.

Fig. 11.

Auch Eisen verbrennt darin unter lebhaftem Funken-sprühen.

Sauerstoff ist respirabel.

Apparat nach Cailletet zur Verflüssigung von Gasen.

Löslichkeit  
in Wasser  
und in  
Alkohol.

wenig löslich: 100 Volume Wasser lösen bei 0° 4,1 Volume, bei 15° 2,9 Volume Sauerstoff; in absolutem Alkohol ist er leichter löslich: 100 Volume lösen 28 Volume. Über Wasser kann man daher den Sauerstoff auffangen und aufbewahren.

Sauerstoff  
ist ein voll-  
kommenes  
Gas.

Der Sauerstoff ist ein vollkommenes Gas, d. h. er läßt sich bei gewöhnlicher Temperatur unter keinem noch so hohen Drucke in den flüssigen Zustand überführen. Natterer, der dies nachwies, hat Drucke von mehr als 3000 Atmosphären angewendet. Bei solchen Drucken erreicht das Sauerstoffgas eine erhebliche Dichte und gehorcht dem Gesetze von Boyle durchaus nicht mehr, weil die GröÙe der Moleküle unter diesen Umständen bereits sehr in Betracht kommt, verglichen mit den zwischen den Molekülen noch vorhandenen leeren Räumen. Trotzdem also der Sauerstoff unter so hohen Drucken sich ebenso schwer zusammendrückenbar erweist wie eine Flüssigkeit, so nimmt er doch keine tropfbare Gestalt an.

Seine kriti-  
sche Tempe-  
ratur liegt  
119° unter  
Null.

Erst verhältnismäßig spät hat man erkannt, daß man zur Verflüssigung des Sauerstoffs unterhalb seiner kritischen Temperatur (S. 24) bleiben muß, welche bei — 119 Grad liegt. Dabei hat sich dann herausgestellt, daß der zur Verflüssigung des Sauerstoffs notwendige Druck nur ein sehr mäßiger ist; er beträgt bei — 119 Grad nur 50,8 Atmosphären und ist bei noch niedrigeren Temperaturen entsprechend geringer. Im Jahre 1877 hat Cailletet eine Druckpumpe konstruieren lassen, in welcher Sauerstoff einem Drucke von 300 Atmosphären ausgesetzt wurde; wurde der Druck dann plötzlich aufgehoben, so kühlte sich das zusammengepresste Gas durch die Ausdehnung so stark ab, daß die Temperatur unter den kritischen Punkt sank und Tröpfchen flüssigen Sauerstoffs auftraten.

Verflüssi-  
gung des  
Sauerstoffs:  
Apparat von  
Cailletet.

Cailletets Apparat eignet sich zu Vorlesungsversuchen, aber nicht zur Darstellung von flüssigem Sauerstoff in Substanz.

Die Fig. 11 (a. v. S.) zeigt den von Cailletet angewandten Apparat in einer verbesserten Form. *T* ist ein in seinem oberen Teile mit dem zu komprimierenden Gase, in seinem unteren Teile mit Quecksilber gefülltes Glasgefäß. Durch auf das Quecksilber mit einer hydraulischen Presse ausgeübten starken Druck wird das Gas in der oberen Spitze des Rohres *T* zusammengedrückt, wo es durch eine Kühlflüssigkeit, die man in den Mantelraum *P* hineinbringt, auf niedrigere Temperatur gebracht werden kann.

Apparat von  
Pictet.

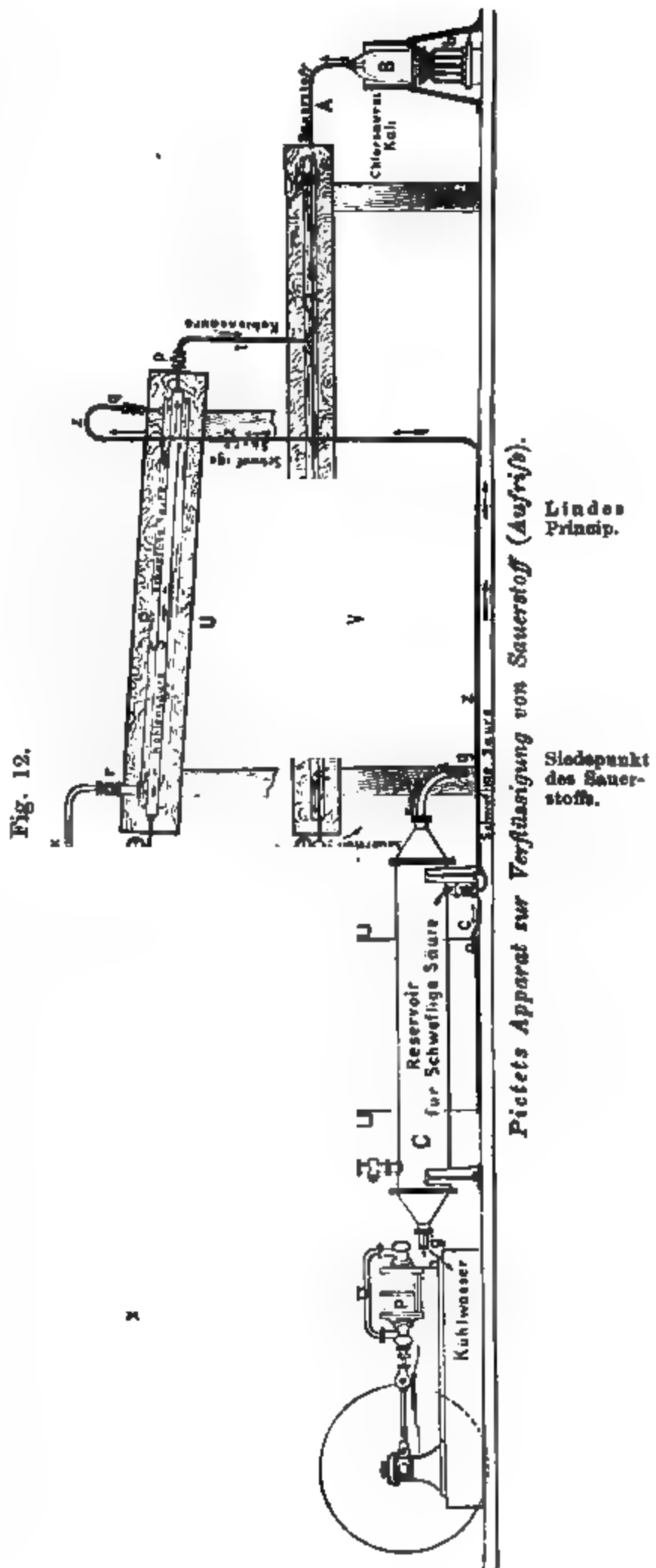
Von ganz anderem Princip ausgehend, hat Pictet im Dezember 1877 flüssigen Sauerstoff in Substanz dargestellt. Sein Apparat ist in Figur 12 abgebildet und beruht auf dem Princip, daß durch die Verdunstung einer niedrig siedenden Flüssigkeit (Schwefeldioxyd) eine noch niedriger siedende andere Substanz (Kohlendioxyd) verflüssigt und auf niedrige Temperatur gebracht wird. Läßt man nun dieses flüssige Kohlendioxyd im luftleeren Raume verdunsten — wobei das verdunstende Gas wieder verdichtet wird und ebenso wie das Schwefeldioxyd einen Kreislauf durchmacht —, so erzielt man eine Temperatur, die weit unterhalb des kritischen Punktes des Sauerstoffs

liegt. Bei dieser niedrigen Temperatur (etwa  $-140^{\circ}$ ) verflüssigt sich daher der Sauerstoff bereits unter mäßigem Drucke.

Fig. 12 zeigt den von Pictet angewandten Apparat im Aufriß. Die schweflige Säure, unter Druck und Kühlung mit kaltem Wasser in *C* verdichtet, tritt als Flüssigkeit nach *U* ein, um dort die flüssige Kohlensäure abzukühlen, so daß diese bereits auf  $-65^{\circ}$  vorgekühlt in das Vakuum *V* eintritt, wo die Temperatur nun auf  $-140^{\circ}$  sinkt.

Ein anderes Princip zur Verflüssigung vollkommener Gase, welches speziell zur Verflüssigung der atmosphärischen Luft Anwendung findet, werden wir weiter unten kennen lernen (Verfahren von Linde).

Die Eigenschaften des flüssigen Sauerstoffs sind von Wroblewski, Dewar und Olszewski festgestellt worden. Der tropfbar verdichtete Sauerstoff bildet eine hellblaue, leicht bewegliche Flüssigkeit und siedet unter gewöhnlichem Atmosphärendruck nach Ladenburg bei  $-181^{\circ}$ . Wir besitzen also im flüssigen Sauerstoff ein vorzügliches Abkühlungsmittel, da alle Körper, die man in ein offenes Gefäß mit flüssigem Sauerstoff eintaucht, natürlich dessen Siedetemperatur annehmen. Erreicht man dadurch schon eine sehr niedrige Temperatur, so lässt sich diese durch Absaugen des fortzunehmenden Sauerstoffgases noch weiter herabdrücken: in einem Vakuum von nur 9 mm Quecksilberdruck





siedet der Sauerstoff schon bei  $-225^{\circ}$ . Diese Temperatur liegt nur  $48^{\circ}$  über dem absoluten Nullpunkte.

Specifisches  
Gewicht des  
flüssigen  
Sauerstoffs;  
starke Aus-  
dehnung  
durch die  
Wärme.

Das specifische Gewicht des flüssigen Sauerstoffs ist in sehr hohem Maße von der Temperatur, sehr wenig vom Drucke abhängig. Bei  $-119^{\circ}$  beträgt es 0,65, ist also ungefähr dasjenige des Pentals (S. 12), bei  $-139^{\circ}$  0,87, also gleich demjenigen eines 70 prozentigen Spiritus; aber unter gewöhnlichem Druck bei seiner Siedetemperatur  $-181^{\circ}$  ist der Sauerstoff erheblich schwerer als das Wasser; sein specifisches Gewicht beträgt unter solchen Umständen 1,135. Der Ausdehnungskoeffizient des flüssigen Sauerstoffs ist also sehr groß; Olszewski bestimmte ihn zu 0,017.

Verhalten  
zu anderen  
Elementen.

Der Sauerstoff vermag sich mit allen Elementen, nur Helium, Fluor, Neon, Argon, Krypton und Xenon ausgenommen, zu verbinden. Manche Elemente, wie das Rubidium, verbinden sich mit ihm schon bei gewöhnlicher Temperatur; bei den meisten erfolgt aber die chemische Vereinigung erst in höherer Temperatur. Den Vorgang der Vereinigung

Oxydation.

der Körper mit Sauerstoff nennt man Oxydation, einen mit Sauerstoff verbundenen Körper oxydirt, jede Sauerstoffverbindung ein Oxyd. Bindet ein Element zwei, drei oder vier Atome Sauerstoff, so bezeichnet man die entstehenden Verbindungen als Dioxyde, Trioxyde oder Tetroxyde, z. B.:

Oxyde, Di-  
oxyde, Tri-  
oxyde, Te-  
troxyde.

$\text{CO}_2$  Kohlendioxyd  
 $\text{SO}_2$  Schwefeltrioxyd,  
 $\text{OsO}_4$  Osmiumtetroxyd.

Manche Körper vermögen sich mit Sauerstoff in mehreren Verhältnissen zu verbinden, wie wir dies vom Stickstoff bereits auf Seite 56 erörtert haben. So bilden z. B. der Kohlenstoff und der Schwefel je zwei verschiedene Oxyde:

$\text{CO}$  Kohlenoxyd  
 $\text{CO}_2$  Kohlendioxyd  
 $\text{SO}_2$  Schwefeldioxyd,  
 $\text{SO}_3$  Schwefeltrioxyd.

Oxydations-  
stufen.

Oxydul und  
Suboxyd.  
Superoxyd.

Man unterscheidet demgemäß verschiedene Oxydationsstufen bei einem und demselben Elemente. Die sauerstoffarmen Oxydationsstufen bezeichnet man als Oxydul oder Suboxyd; die sauerstoffreichen als Peroxyd oder Superoxyd. Oxyde, die auf zwei Atome des betreffenden Elementes drei Atome Sauerstoff enthalten, nennt man Sesquioxyde.

Sesquioxyd.

Einige Beispiele mögen die Verwendung dieser Ausdrücke erläutern:

$\text{MnO}$  Manganoxydul oder Manganmonoxyd,  
 $\text{Mn}_2\text{O}_3$  Manganoxyd oder Mangansesquioxyd,  
 $\text{MnO}_2$  Mangansuperoxyd oder Mangandioxyd.  
 $\text{PbO}$  Bleioxyd oder Bleimonoxyd,  
 $\text{PbO}_2$  Bleisuperoxyd oder Bleidioxyd.

Wie man aus den Beispielen ersieht, ist die Verwendung der Ausdrücke Oxydul, Oxyd oder Superoxyd eine einigermaßen willkürliche;



man sieht zunächst nicht ein, warum der Körper  $\text{MnO}$  als ein Oxydul, der ganz analog zusammengesetzte Körper  $\text{PbO}$  dagegen als ein Oxyd bezeichnet wird. Indessen wird sich bei näherer Betrachtung der betreffenden Elemente doch ergeben, daß diesen Unterscheidungen eine gewisse historische und sachliche Berechtigung zukommt.

Der Akt der chemischen Vereinigung vieler Körper mit Sauerstoff ist von Licht- und Wärmeentwicklung, d. h. von Feuererscheinung begleitet und heißt dann Verbrennung. Das, was wir im gewöhnlichen Leben Verbrennung nennen, ist die chemische Vereinigung des in der atmosphärischen Luft enthaltenen Sauerstoffs mit den Elementen des Brennmaterials. Verbrennung in der Luft und im Sauerstoffgase ist daher Oxydation unter Licht- und Wärmeentwicklung. Die Verbrennung ist daher keineswegs, wie der Laie häufig meint, Vernichtung, sondern indem ein Körper verbrennt, nimmt er sogar an Gewicht zu, und zwar um so viel, als er dabei Sauerstoff aufnimmt. Wenn ein Stück Phosphor im Sauerstoffgase verbrannt wird, so bildet sich eine weiße, schneeähnliche Masse, eben das Verbrennungsprodukt des Phosphors, die Verbindung desselben mit Sauerstoff, welche den Namen Phosphorpentoxyd führt. Hat man das Stück Phosphor vor der Verbrennung genau gewogen, und man sammelt das durch die Verbrennung gebildete Phosphorpentoxyd und wägt es ebenfalls, so findet man, daß das Phosphorpentoxyd mehr wiegt, als der Phosphor gewogen hatte; zugleich ist aber von dem Sauerstoff, in welchem die Verbrennung stattfand, ein Teil verschwunden. Das Gewicht des verschwundenen Sauerstoffs ist aber genau gleich der Gewichtszunahme, welche das Phosphorpentoxyd gegenüber dem verbrannten Phosphor zeigt. Auf gleiche Weise kann man finden, daß, wenn Eisendraht im Sauerstoffgase verbrannt wird, das Gewicht der dabei abschmelzenden schwarzgrauen Kugeln: des Eisenoxyduloxydes, gleich ist dem Gewichte des Drahtes und des verschwundenen Sauerstoffgases zusammen genommen. Wenn das Faktum, daß jeder Körper durch die Verbrennung an Gewicht zunimmt, bei den gewöhnlichen, dem Laien geläufigen Verbrennungen: der Verbrennung des Öls in unsern Lampen, des Paraffins und Wachses in unsern Kerzen, des Holzes im Ofen oder einer Cigarre, nicht deutlich wird, so rührt dies einfach davon her, daß die durch die Vereinigung des Sauerstoffs mit den Bestandteilen des Öls, des Stearins, des Holzes, der Cigarre etc. gebildeten Produkte: die Verbrennungsprodukte, alle gasförmig in die Luft entweichen, von der sie sich durch ihr äußeres Aussehen nicht unterscheiden. Bringt man Vorrichtungen an, mittels welcher die gasförmigen Verbrennungsprodukte unserer Brennmaterialien fixirt und gewogen werden können, so findet man auch hier, daß die Verbrennungsprodukte dem Gewichte nach so viel betragen wie das Gewicht der angewandten Substanz und das Gewicht des dabei aus der Luft verschwundenen Sauerstoffs zusammen genommen (S. 97).

Verbrennung

und Verbrennungstheorie.

Entzündungs- und Verbrennungstemperatur.

Damit ein Körper sich mit Sauerstoff unter Licht- und Wärmeentwicklung chemisch vereinige, d. h. verbrenne, muss er in der Regel bis zu einem gewissen Grade erhitzt werden. Der Grad dieser Erhitzung: die Entzündungstemperatur, ist bei den verschiedenen Körpern ein sehr verschiedener, ebenso ist bei den verschiedenen Körpern nicht nur die Wärmemenge; sondern auch die Temperatur sehr verschieden, die infolge der Verbrennung entsteht: Verbrennungstemperatur. Letztere ist im allgemeinen viel höher als die Entzündungstemperatur.

Pyrometrischer Effekt.

Die Verbrennung in der atmosphärischen Luft ist von der im Sauerstoffgase im wesentlichen nicht verschieden; die erzeugte Wärmemenge ist genau die gleiche. Dagegen ist im Sauerstoffgase der Vorgang ein beschleunigter, die Lichtentwicklung glänzender und die Verbrennungstemperatur eine viel höhere. Man erreicht durch solche Intensivverbrennung, um den üblichen technischen Ausdruck zu gebrauchen, einen viel höheren pyrometrischen Effekt. Die Verbrennung in gewöhnlicher Luft geht so langsam vor sich, weil die Luft ein Gemenge von Sauerstoff und einem andern Gase ist, welches sich der Verbrennung gegenüber indifferent verhält und daher als Verdünnungsmittel des Sauerstoffs wirkt, seine Einwirkung mäßigt.

Die Vereinigung der Körper mit Sauerstoff erfolgt nicht immer unter Feuererscheinung; ein und derselbe Körper kann sich mit ihm bald unter Lichterscheinung, bald ohne dieselbe vereinigen. So verbindet sich das Eisen auch bei gewöhnlicher Temperatur und ohne auffallende Licht- und Wärmeentwicklung mit Sauerstoff. Die hierbei gebildete Oxydationsstufe aber ist eine andere, wie diejenige ist, welche sich bei der Verbrennung des Eisens im Sauerstoff bildet. Ähnlich verhält sich der Phosphor. Andere Stoffe, die überhaupt nicht brennbar sind, wie Stickoxydgas oder salzsaure Chromchlorürlösung, nehmen doch das Sauerstoffgas schon in der Kälte mit großer Lebhaftigkeit auf.

Große Hitze bei der Verbrennung der Körper im Sauerstoffgase.

Die Verbrennung der Körper in reinem Sauerstoffgase ist von so starker Wärmeentwicklung begleitet, daß durch dieselbe Körper, die im heftigsten Gebläsefeuer nicht schmelzen, wie Platin und Quarz, mit Leichtigkeit zum Schmelzen gebracht werden können.

Respirationsprozeß der Tiere. Rolle des Sauerstoffs der Luft dabei. Umwandlung des venösen in arterielles Blut.

So wie der Sauerstoff das wesentliche Moment für die in der Luft vor sich gehenden Verbrennungsprozesse darstellt, so ist er auch eine Bedingung des Lebens der Tiere und des Menschen. Durch den Atmungsprozeß wird eine sehr wichtige Umwandlung des Blutes, die Umwandlung des venösen Blutes in arterielles, vermittelt, indem die eingeatmete Luft einen Teil ihres Sauerstoffs an das Blut abgibt, und dafür aus dem letztern Kohlendioxyd aufnimmt. Auch die Pflanzen nehmen Luft auf; während aber die Tiere aus letzterer einen Teil ihres Sauerstoffs aufnehmen und für die Zwecke ihres Lebens verwenden und dafür Kohlendioxyd an die Luft abgeben, ist das Verhältnis bei den im Sonnenlichte atmenden Pflanzen ein umgekehrtes; sie nehmen nämlich aus der Luft vorzüglich Kohlendioxyd auf und

Die Pflanzen hauchen Sauerstoffgas aus.

geben Sauerstoff ab. Sie geben also gewissermaßen der Luft denjenigen Sauerstoff, welchen ihr die Tiere und die brennenden Körper entziehen, wieder zurück.

Dies gilt aber nur von den grünen Pflanzenteilen im Lichte, die Atmung der Blüten ist der tierischen Atmung analog und im Dunkeln nehmen sogar die grünen Pflanzenteile Sauerstoff aus der Luft auf, aber so langsam, daß nur ein Bruchteil der am Tage von einer Pflanze produzierten Sauerstoffmenge in der Nacht wieder von ihr verzehrt wird.

**Geschichtliches.** Nachdem der hallische Professor der Medizin Georg Ernst Stahl (1660 bis 1734) eine freilich noch durch das Vorurteil des Plato (S. 44) getrübe Theorie der Verbrennung, Atmung und Verwesung gegeben und die Ansicht ausgesprochen hatte, daß der Salpeter und ähnliche (sauerstoffreiche) Körper das „blasende Wesen“, d. h. den die Verbrennung unterhaltenden und anfachenden Teil der atmosphärischen Luft bereits in sich enthalten, hat Joseph Priestley (1733 bis 1804), ein berühmter Philosoph und Naturforscher geistlichen Standes in England, am 1. August 1774 durch Erhitzen von rotem Präcipitat Hg O (vergl. S. 47 und 48) den Sauerstoff in reinem Zustande dargestellt und gezeigt, daß alle Verbrennungerscheinungen in diesem Gase weit lebhafter und glänzender vor sich gehen als in der gewöhnlichen atmosphärischen Luft. Gleichzeitig war auch in Schweden der gelehrte Apotheker und Chemiker Carl Wilhelm Scheele aus Stralsund (1742 bis 1786) durch eigene Forschungen in den Besitz der nämlichen Kenntnisse gelangt. Da schon die Beobachtungen von Jan Rey (1630), Robert Hooke (1665) und Bayen (1774) bewiesen hatten, daß die Körper, entgegen der damals herrschenden Ansicht des Plato, durch die Verbrennung schwerer werden, also dabei einen Körper aus der Luft aufnehmen, griff der litterarisch gut durchgebildete französische Physiker A. L. Lavoisier (1743 bis 1794) die Entdeckungen seiner Zeitgenossen Priestley und Scheele so lebhaft auf, daß sie unter seinem Namen populär geworden sind. Von Lavoisier stammt der Name Oxygenium, französisch *oxygène*, zu deutsch Sauerstoff (vom griechischen *ὀξύς*, *orys*, sauer und *γεννάω*, *gennao*, erzeuge). Er ging nämlich von der Beobachtung aus, daß eine ganze Reihe von Elementen, wie z. B. der Schwefel, der Stickstoff, das Mangan, das Osmium, das Arsen, bei der Vereinigung mit viel Sauerstoff in Verbindungen übergehen, deren Lösungen in Wasser einen sauren Geschmack besitzen oder doch wenigstens blaue Pflanzenfarben nach Art aller Säuren röten und sich gegen Metalloxyde wie Säuren verhalten. Die hierauf gegründete Annahme Lavoisier's, daß der Sauerstoff ein wesentlicher Bestandteil aller Säuren sei, hat sich später als irrig erwiesen, wie wir bei der Behandlung der Halogene sehen werden; der Name Sauerstoff oder Oxygenium, der diesem Hauptgase geblieben ist, hat also mehr historische als sachliche Berechtigung. Die Entdecker des Gases bezeichneten es als dephlogistisirte Luft und als Feuerluft, Condorcet dagegen als Lebensluft.

Priestley  
entdeckte  
das Sauer-  
stoffgas  
1774.

Sauerstoff  
ist kein  
notwendi-  
ger Bestand-  
teil der  
Säuren.

Das Atomgewicht des Sauerstoffs wurde zuerst von Gay-Lussac und A. v. Humboldt aus der Dichte im Jahre 1805, dann von Berzelius und Dulong 1819 auf chemischem Wege bestimmt. Alle ältern Versuche besaßen aber nicht die erforderliche Genauigkeit; der zuverlässige Wert 15,87 bis 15,88 ist zuerst im Jahre 1887 von dem Amerikaner E. H. Keiser nach der Palladiummethode gefunden und seitdem von einer Reihe anderer Forscher bestätigt worden.

Atom-  
gewicht.

*Atomgewichtsbestimmungen des Sauerstoffs:*

Gay-Lussac und A. v. Humboldt 1805 . . . . .	15,96
Berzelius und Dulong 1819 . . . . .	16,00
Dumas 1842 . . . . .	15,90—16,03
Erdmann und Marchand 1842 . . . . .	15,90—16,00
Stas . . . . .	15,84
Thomsen 1870 . . . . .	15,96
E. H. Keiser 1887 . . . . .	15,87
Scott und Rayleigh . . . . .	15,91
Cooke, Richards und Rayleigh . . . . .	15,87
Noyes 1890 . . . . .	15,89
Dittmar und Henderson . . . . .	15,87
Leduc 1892 . . . . .	15,88
Morley 1895 . . . . .	15,88
Thomsen 1896 . . . . .	15,87
Berthelot 1898 . . . . .	15,88
E. H. Keiser 1898 . . . . .	15,88

Mittel aller Bestimmungen seit Stas . . . 15,88

Sauerstoff  
als Normal-  
element.

Da die Oxyde der Grundstoffe neben den Halogenverbindungen bei der Bestimmung der Atomgewichte der Elemente eine wesentliche Rolle spielen, hat man, bevor das Atomgewicht des Sauerstoffs genau bestimmt war, vielfach vorgezogen, die Atomgewichte der übrigen Elemente, statt auf Wasserstoff = 1, auf Sauerstoff = 1 zu beziehen, um nicht die Atomgewichtszahlen für alle übrigen Elemente mit der Unsicherheit zu behaften, welche die Zahl für Sauerstoff damals noch besaß. Die ersten Atomgewichtstabellen, welche Dalton im Jahre 1803 aufgestellt hat, beziehen sich auf Wasserstoff = 1, aber schon Berzelius ging dazu über, den Sauerstoff der Berechnung der Atomgewichte als Einheit zu Grunde zu legen, und noch in neuerer Zeit ist durch Brauner nicht ohne Erfolg eine „hinkende Atomgewichtstabelle“ vorgeschlagen worden, welche freilich weder Wasserstoff noch Sauerstoff noch ein anderes leicht wägbares oder bestimmbares Element (Silber, Jod) als Einheit setzte, sondern für Sauerstoff die willkürliche Zahl 16,00 wählte. Wenn diese umständliche Rechnungsweise sich einbürgerte, so wäre  $H = 1,0075$  zu setzen. In Wirklichkeit ist aber gar kein Grund für eine Änderung der Daltonschen Methode mehr ersichtlich, seitdem die Unsicherheit gewichen ist, welche der Atomgewichtszahl für Sauerstoff so lange anhaftete.

**Chemische Technik und Experimente.**

Aufsam-  
lung von  
Gasen.

Um gasförmige Körper in reinem Zustande zu erhalten, müssen wir sie bei ihrer Entwicklung auf sammeln und namentlich Sorge tragen, daß sie sich nicht mit der atmosphärischen Luft vermischen. Die gewöhnlichste Methode der Aufsammlung von Gasen besteht darin, die Entwicklungsgefäße mittels durchbohrter Stopfen mit Gasleitungsröhren zu versehen, welche man mit ihrer untern Mündung unter eine Flüssigkeit bringt, die eine solche sein muß, in welcher sich das sich entwickelnde Gas nicht auflöst, meist Wasser, Salzwasser oder Quecksilber. Diese Flüssigkeit, die Sperrflüssigkeit, befindet sich zweckmäßig in einer pneumatischen Wanne, einem ziemlich tiefen, wannenartigen Gefäße von Blech, Glas, Porzellan oder aus Holz mit Bleibelag. Diese Wanne trägt etwas unter dem Flüssigkeitsniveau zwischen zwei Falzen eine mit mehreren Löchern versehene Brücke.

Wird nun ein Gas entwickelt, so bringt man die Mündung der Gasleitungsröhre in die Sperrflüssigkeit und unter eines der Löcher der Brücke der pneumatischen Wanne; auf die Brücke selbst aber und über die Mündung der Gasleitungsröhre umgestülpt, das heisst mit dem offenen Ende nach unten, einen Glaszylinder, eine Flasche oder eine Glasglocke, welche mit der Sperrflüssigkeit vollkommen gefüllt sein müssen. Die Füllung geschieht, indem man den Cylinder oder die Flasche bis zum Überlaufen mit der Sperrflüssigkeit anfüllt, die Öffnung mit der flachen Hand oder einer Glasplatte verschliesst und nun die Gefässe umgekehrt auf die Brücke stellt. Wenn die pneumatische Wanne geräumig und tief genug ist, kann man die Füllung der Glaszylinder und Flaschen auch so vornehmen, dass man sie in der Flüssigkeit mit ihrer Mündung nach oben untertaucht, wobei die darin enthaltene Luft entweicht, und sie hierauf, ohne sie aus der Flüssigkeit herauszuheben, umstülpt und auf die Brücke bringt, welche von der Sperrflüssigkeit bedeckt sein muss. Ist alles gut vorbereitet und die Gasentwicklung beginnt, so tritt das Gas aus der Gasleitungsröhre und der Öffnung der Brücke in das Aufsammlungsgefäss, steigt darin in Gestalt von Blasen in die Höhe und verdrängt allmählich die Sperrflüssigkeit, welche unten in die pneumatische Wanne abfließt. Wenn man ein Gas vollkommen rein darstellen will, so muss man die ersten Portionen des sich entwickelnden Gases entweichen

Fig. 13.

#### *Darstellung von Sauerstoff nach Priestleys Verfahren.*

lassen und erst die später kommenden auffangen, denn im Gasentwickelungsapparate und der Gasleitungsröhre ist anfänglich noch atmosphärische Luft, welche sich dem Gase beimischt und dasselbe verunreinigt.

Zur Darstellung von Sauerstoffgas aus rotem Quecksilberoxyd dient der Apparat Fig. 13. Man bringt das Quecksilberoxyd in eine Glasröhre aus schwer schmelzbarem Glase, die an einem Ende zugeschmolzen ist, und verbindet das offene Ende derselben mittelst eines luftdicht schliessenden durchbohrten Stopfens mit der doppelt tubulierten Vorlage *b*, deren zweiter Tubulus durch einen ebenfalls gut schliessenden durchbohrten Stopfen mit der Gasleitungsröhre *c* verbunden ist. Letztere taucht in eine mit Wasser gefüllte pneumatische Wanne. Die Entwicklungsröhre wird anfangs mässig, dann aber sehr stark erhitzt. Sobald die Zersetzung des Oxydes beginnt, verdichtet sich das frei werdende Quecksilber durch Abkühlung in der Vorlage, der Sauerstoff entwickelt sich gasförmig, geht durch das Wasser der Wanne und sammelt sich in dem auf der Brücke stehenden Glaszylinder an. Auch kann man die Entwicklungsröhre, statt sie durch Stopfen mit der Gasleitungsröhre zu verbinden, an einem Ende ausziehen und das ausgezogene, aber offene Ende luftdicht an die Vorlage *b* anfügen. Die ausgezogene Röhre ist in *d* abgebildet.

Darstellung  
des Sauer-  
stoffs aus  
Queck-  
silberoxyd.

10 g Quecksilberoxyd liefern bei diesem Verfahren 422 ccm Sauerstoff (auf 0° und Normaldruck reducirt), also eine verhältnismäßig nicht sehr große Ausbeute, was darin seinen Grund hat, daß das Atomgewicht des Quecksilbers hoch ist und der Sauerstoffgehalt des Quecksilberoxyds daher nur 7,41 Proc. beträgt. Reichliche Mengen von Sauerstoff erhält man aus chloresauerm Kalium, von welchem 10 g 2742 ccm Sauerstoffgas zu liefern imstande sind.

Darstellung  
von Sauer-  
stoff aus  
Kalium-  
chlorat.

Zur Darstellung im kleinen schmilzt man Kaliumchlorat in einer Retorte. Man mischt das Salz zweckmäßig mit dem gleichen Gewicht reinen ausgeglühten Sandes, wodurch die Zersetzung leichter und gleichmäßiger stattfindet und das Aufblähen des Salzes beim Erhitzen vermieden wird. Die Retorte muß von schwer schmelzbarem Glase oder vorher mit einem Thonkitt beschlagen sein. Die Erhitzung darf nur allmählich gesteigert und muß, wenn das Gas sich sehr rasch zu entwickeln beginnt, durch Verkleinerung der Flamme gemäßigt werden. Braucht man größere Mengen von Sauerstoffgas, so wendet man als Entwicklungsgefäß sehr zweckmäßig eine eiserne Retorte (Fig. 14) an.

Dieselbe besteht aus zwei Halbkugeln von Gufseisen, welche mittels kleiner Schrauben dicht angezogen werden können. Durch Thonkitt wird luftdichter Verschluss an den Berührungsflächen hergestellt. An die obere Halbkugel ist das eiserne Gasleitungsrohr angefügt. Soll der Apparat zur Sauerstoffentwicklung benutzt werden, so beschickt man die untere Halb-

Fig. 14.

kugel mit einem Gemenge von gleichen Teilen chloresauerm Kalium und Braunstein, so daß sie davon höchstens bis zur Hälfte erfüllt wird. Die Waschflasche enthält verdünnte Kalilauge, welche dazu dient, dem Sauerstoffgas sich bei Mit-anwendung von Braunstein leicht beigemengende Spuren von Chlorgas und Kohlensäure zu binden. Die Erwärmung geschieht mittels einer kräftigen Gasflamme. Bei dieser Art der Darstellung hat man stets darauf zu achten, daß keine organischen Substanzen zugegen sind, und daß der Braunstein

#### *Darstellung von Sauerstoff.*

nicht mit Steinkohlenpulver oder Grauspiefsglanzerz verwechselt oder verfälscht ist, da sonst gefährliche Explosionen stattfinden können. Statt der eisernen Retorte können übrigens auch die schmiedeeisernen Flaschen, in welchen das Quecksilber versendet wird, zur Darstellung des Sauerstoffs im größeren Maßstabe benutzt werden.

aus saurem  
chromsau-  
rem Kalium  
und Schwe-  
felsäure.

Zur Darstellung des Sauerstoffs aus saurem chromsaurem Kalium und Schwefelsäure benutzt man einen Glaskolben (Figur 15), an den eine Gasleitungsröhre gepaßt ist. In den Glaskolben bringt man das Salz in gepulvertem Zustande und mischt es innig mit konzentrierter Schwefelsäure,

so daß das Ganze einen dünnen Brei bildet. Derselbe Apparat dient auch zur Darstellung des Sauerstoffs aus Braunstein und Schwefelsäure. Um die

Fig. 15.

Sauerstoff  
aus Braun-  
stein und  
Schwefel-  
säure.

#### *Sauerstoff aus Kaliumdichromat.*

Verunreinigung des Gases durch Kohlensäure zu beseitigen, kann man dem Wasser der pneumatischen Wanne etwas Kalkwasser zusetzen.

Eine sehr bequeme Methode, um Sauerstoff in genau regulirbarem Gas-  
strome zu erhalten, ist folgende. Man preßt frischen Chlorkalk unter einer  
Schraubenpresse zwischen Holzplatten zu flachen Kuchen, zerbricht diese  
Kuchen in kleinere Stücke und füllt damit einen Kippschen Apparat  
(Fig. 16). Dazu giebt man käufliche Wasserstoffsuperoxydlösung. Sobald das  
Wasserstoffsuperoxyd mit dem Chlor-  
kalk in Berührung kommt, beginnt eine lebhafte Sauerstoffentwicklung;  
schließt man aber den Gashahn des Kippschen Apparates, so drängt das  
sich aufstauende Gas die Flüssigkeit fort, und die Gasentwicklung hört so  
lange auf, bis das Gas wieder ge-  
braucht wird.

Sauerstoff  
im Kipp-  
schen Appa-  
rate.

Auf noch billigere Weise läßt sich aus Chlorkalk mittels einer Lösung von Kobalt- oder Kupfersalzen der verfügbare Sauerstoff katalytisch freimachen nach der Gleichung:



Derartige Verfahren werden ab und zu in der Technik angewendet; aber die Entwicklung geht weniger lebhaft von statten als bei Anwendung von

Sauerstoff  
aus Chlor-  
kalk.

*Kippscher Apparat.*



Wasserstoffsuperoxyd. Man muß die Reaktion durch Erwärmen auf 70° bis 80° unterstützen und läuft dabei Gefahr, daß die Ausbeute durch Nebenreaktionen eine erhebliche Einbuße erleidet.

Reiner  
Sauerstoff  
aus Luft.

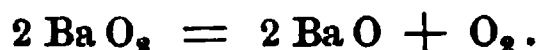
Zur fabrikmäßigen Darstellung des Sauerstoffgases sind vorzugsweise solche Verfahren geeignet, welche von dem Luftsauerstoff als dem wohlfeilsten Materiale ausgehen. Eine Scheidung des Luftsauerstoffs vom Luftstickstoff läßt sich in sehr vollständigem Maße auf chemischem Wege, in weniger vollständigem auf mechanischem Wege erreichen.

Chemische  
Verfahren.

Um auf chemischem Wege den Luftsauerstoff in reinem Zustande zu gewinnen, benutzt man das Verfahren von Brin, welches auf der Thatsache beruht, daß Baryumoxyd  $\text{Ba O}$  gasförmigen Sauerstoff bei einer Temperatur von etwa 550° unter Bildung von Baryumsuperoxyd  $\text{Ba O}_2$  aufnimmt:

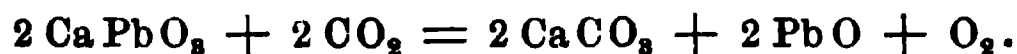


und daß dieser Prozeß umkehrbar ist, indem bei 700° das Baryumsuperoxyd wieder in Baryumoxyd und Sauerstoff zerfällt:



Man befreit die Luft von Staub, Kohlendioxyd und Wasser und leitet sie unter einem Überdruck von ein bis zwei Atmosphären durch eiserne Retorten, in denen Baryumoxyd auf 700° erhitzt wird. Durch den kalten Luftstrom sinkt die Temperatur in den Retorten auf etwa 550°, und der Sauerstoff der Luft wird aufgenommen, während der Luftstickstoff unverändert durch die Retorten hindurchgeht. Ist die Umwandlung des Baryumoxyds in Baryumsuperoxyd erfolgt, so stellt man den Luftstrom ab, wodurch die Retorten wieder heißer werden und die Entwicklung reinen Sauerstoffs beginnt, welche man durch Erzeugung eines Vakuums von 50 bis 100 mm Quecksilberdruck unterstützt. Ist die Sauerstoffentwicklung beendet, so befindet sich in den Retorten wieder Baryumoxyd, welches aufs neue in der angegebenen Weise durch Luft in das Superoxyd übergeführt werden kann.

Andere Verfahren zur chemischen Abscheidung des Sauerstoffs aus der Luft haben Tessié du Motay und neuerdings Kafsner angegeben. Das erstere gründet sich auf die Eigenschaft des mangansauren Kaliums, im Wasserdampfströme Sauerstoff abzugeben und beim Erhitzen im trockenen Luftströme sich wieder durch Aufnahme von Luftsauerstoff zu regenerieren. Kafsner geht dagegen vom bleisauren Kalk  $\text{Ca Pb O}_3$  aus, welcher beim Überleiten von Kohlendioxyd in der Hitze Sauerstoff entwickelt:



Beim Erhitzen an der Luft verwandelt sich das entstandene Gemenge von Calciumkarbonat und Bleioxyd unter Kohlendioxydentwicklung wieder in bleisauren Kalk zurück.

Mechanische  
Scheidung des  
Sauerstoffs  
vom Stickstoff  
durch  
Kautschuk-  
membranen,

Zur mechanischen Scheidung des Luftsauerstoffs von dem begleitenden Stickstoff hat man Kautschukmembranen angewandt und, da der Kautschuk für Sauerstoff durchlässiger ist als für Stickstoff, ein Gasgemisch erhalten, welches gegen 92 Proz. Sauerstoff enthielt. Auch die Löslichkeit des Sauerstoffs in Wasser, namentlich in glycerinhaltigem Wasser, ist zur Reindarstellung des Luftsauerstoffs versucht worden: man erhält durch systematisches Einpressen von Luft in Wasser und mehrmaliges Wiederholen dieses Verfahrens mit dem von der Flüssigkeit aufgenommenen, durch Absaugen wiedergewonnenen Gase in der That Sauerstoff, welcher nur noch 2 bis 3 Proz. Stickstoff enthält. Aber das Verfahren von Linde (s. unten den Abschnitt über Luft), die Luft zu verflüssigen und das Flüssigkeitsgemisch von Sauerstoff und Stickstoff der fraktionirten Destillation zu unterwerfen, scheint den Vorzug zu verdienen. Flüssige Luft ist um so reicher an Sauerstoff, je länger man sie aufbewahrt.

durch  
Wasser

und durch  
fraktionirte  
Destillation.

Gasförmiger Sauerstoff kommt in nahtlos gezogenen Stahlcylindern in den Handel, die auf 250 Atmosphären Druck geprüft und unter 100 Atmosphären Druck gefüllt werden. Eine solche Sauerstoffbombe von z. B. 10 Liter Inhalt enthält demnach 1 cbm Sauerstoff. Die Verwendung des Sauerstoffs ist eine sehr vielseitige. Eingeatmet dient er als Heilmittel und als Belebungs mittel in allen Fällen, wo die Versorgung des Blutes mit Sauerstoff gestört worden war und zu befürchten ist, daß der geschwächte Organismus aus der gewöhnlichen atmosphärischen Luft nicht rasch genug sich mit Sauerstoff versorgen könnte; so benutzen ihn auch Luftschiffer als Belebungs mittel beim Aufsteigen in sehr bedeutende Höhen. In der Technik dient er namentlich zur Erzeugung hoher Hitzegrade, da der pyrometrische Effekt ein viel höherer ist, wenn man brennbare Gase oder sonstige Brennmaterialien, statt mit gewöhnlicher Luft, unter Zufuhr von reinem Sauerstoff verbrennt.

Versendung  
und Ver-  
wendung.

Bei allen Darstellungen des Sauerstoffgases, sowie bei allen Gasentwickelungen überhaupt, hat man stets dahin zu sehen, daß die Apparate luftdicht schließen, d. h. daß da, wo ein Teil des Apparates an einen andern mittels durchbohrter Stopfen oder mittels Schläuchen von Kautschuk angefügt wird, dies in einer Weise geschieht, daß ein vollkommen luftdichter Verschluss stattfindet; denn ist dies nicht der Fall, so tritt das Gas an den nicht luftdicht schließenden Stellen und nicht an der Mündung der Gasleitungsröhre in der pneumatischen Wanne aus und kann daher nicht aufgesammelt werden. Den guten Verschluss erreicht man durch sorgfältige Auswahl und gute Bohrung der Kork- oder Kautschukstopfen, durch zweckmäßige Anpassung der Kautschukröhren oder unter Umständen auch wohl durch Anwendung von Kitt, mit denen man alle Fugen verstreicht. Bevor man zur Gasentwicklung selbst schreitet, ist es zweckmäßig, sich von dem guten Verschlusse zu überzeugen; dies geschieht einfach dadurch, daß man, nachdem der ganze Apparat zusammengestellt und

Luftdichter  
Verschluss.

Fig. 17.

Fig. 18.

#### Aufbewahrung von Gasen.

die Mündung der Gasleitungsröhre in das Wasser der pneumatischen Wanne eingetaucht ist, das Gasentwickelungsgefäß ganz gelinde erwärmt. Schließt der Apparat gut, so treten aus der Mündung der Gasleitungsröhre alsbald und in regelmäßiger Folge Luftblasen aus, indem durch das Erwärmen die im Apparate befindliche atmosphärische Luft ausgedehnt und dadurch zum Teil ausgetrieben wird. Wird dann das Erwärmen unterbrochen, so steigt allmählich das Wasser aus der pneumatischen Wanne in das Gasleitungsrohr hinauf und behält einen höheren Stand, da im Apparate durch Austreibung eines Teiles der Luft ein luftverdünnter Raum entstanden ist.

Kleine Gasmengen, welche bald verbraucht werden sollen, können, nachdem sie in der pneumatischen Wanne (S. 88) aufgefangen worden sind, in der Weise aufbewahrt werden, wie sie durch Fig. 17 und 18 verdeutlicht wird. Während bei dem Cylinder (Fig. 17) nur Flüssigkeitsverschluss vorliegt, kann man die Flasche (Fig. 18) nach der Füllung mit dem Gase ver-

Aufbewah-  
rung von  
Gasen.

korken und erhält so durch Stopfen und Sperrflüssigkeit einen doppelten Verschluss. Um größere Gasvolumina, die einige Zeit aufbewahrt werden

Fig. 19.

sollen, oder die man zu bestimmten Zwecken in einem konstanten

Gasbehälter.

sen will,  
man die  
ger Gas-  
blichsten  
lter sind  
rgestellt.  
t Gegen-  
das Gas  
. Drucke,  
m Gas-  
sich be-

#### *Gasbehälter mit Gegengewicht.*

quemer transportieren lässt und das Gas, wenn die Hähne *a* und *e* geschlossen sind, längere Zeit aufzubewahren gestattet, einen je nach der Füllung wechselnden Gasdruck beobachtet. Das Füllen dieses Gasbehälters geschieht bei geschlossenen Hähnen durch die Schraube *d*, aus welcher das Wasser, mit dem der Gasbehälter anfangs völlig angefüllt war, in dem Maße ausfließt, als das Gas zuströmt.

Experi-  
mente mit  
Sauerstoff-  
gas.

Um das Verhalten des Sauerstoffs zu brennenden Körpern und die bei Verbrennung im Sauerstoffe stattfindenden glänzenden Lichterscheinungen zu zeigen, stellt man folgende Versuche an.

Man bringt ein an einem umgebogenen Drahte, Fig. 21, befestigtes Wachskerzchen angezündet in eine mit Sauerstoff gefüllte Flasche, zieht es wieder heraus, bläst es aus und führt es rasch in die Flasche zurück, wo es sich unter schwacher Verpuffung wieder entzündet. Diesen Versuch kann man mit demselben Gase einige Male wiederholen. Ähnlich verhält sich ein glimmender Holzspan.

Um die Verbrennung der Kohle im Sauerstoffgase hervorzurufen, bringt man auf einen unten umgebogenen Draht einen kleinen Kegel von Holzkohle, auf diesen etwas glimmenden Zunder, und senkt die Vorrichtung in eine mit Sauerstoff gefüllte Flasche.

Zur Verbrennung des Schwefels im Sauerstoffgase bringt man etwas Schwefel in ein kleines eisernes, an einem Drahtstiele befestigtes Löffelchen, zündet ihn an und senkt die Vorrichtung in das Gas, wobei man sie in letzterem beständig sanft auf und ab bewegt.

Die Verbrennung des Phosphors nimmt man in der Art vor, daß man in das Löffelchen ein nicht zu großes Stück vorher gut abgetrockneten Phosphors und daneben einen schmalen Streifen Zunder bringt, den man anzündet, und hierauf die Vorrichtung in die Gasflasche senkt; man hat auf

Fig. 20.

Fig. 21.



diese Weise Zeit, das Löffelchen ruhig und ohne Gefahr in die Flasche zu bringen. Auch muß man zu diesem Versuche die Flaschen möglichst groß wählen; thut man das nicht, oder hat man zu viel Phosphor genommen, so springt wegen der hohen Hitze die Flasche beinahe unfehlbar. Den Apparat für die Verbrennung des Schwefels und Phosphors versinnlicht Fig. 22.

#### *Transportabler Gasbehälter.*

Die Verbrennung des Eisens im Sauerstoffe, eines der glänzendsten Experimente, wird in folgender Weise vorgenommen. Man windet eine aus-

Fig. 22.

Fig. 23.

#### *Verbrennungen im Sauerstoff.*

geglühte dünne Uhrfeder spiralförmig auf, steckt das obere Ende in eine Holz- oder Guttaperchaplatte, auf das untere aber etwas Zunder. Man zündet den Zunder an und senkt die Spirale in eine mit Sauerstoff gefüllte Flasche, in der man aber zweckmäßig noch so viel Wasser gelassen hat, daß es ihren Boden etwa 13 mm hoch bedeckt. Den Apparat zeigt Fig. 23.

Die Kugeln des geschmolzenen Eisenoxyds besitzen eine so hohe Temperatur, daß sie, wenn sie auf den Boden der Flasche fallen, denselben, indem sie dabei tief einschmelzen, zer Sprengen; aus diesem Grunde läßt man etwas Wasser auf dem Boden der Flasche, trotzdem aber pflegt sich das Eisenoxyd ins Glas einzuschmelzen.

Die Verbrennung des Eisens läßt sich auch mittels eines mit Sauerstoff gefüllten Gasbehälters bewerkstelligen, indem man eine Kohle von hartem Holze tief anshöhlt, die Höhlung durch ein Lötrohr glühend macht, hierauf aus dem Gasbehälter Sauerstoffgas gerade in dieselbe strömen läßt und rostfreie Eisenfeile auf die glühende Kohle streut. Es entsteht ein prachtvoller Sternregen weißglühenden Eisens, das weithin geschleudert wird.

Um einen experimentellen Beweis für die hohe Temperatur zu geben, welche die Verbrennungen im Sauerstoffgase begleitet, benutzt man das Platin, ein Metall, welches durch einen hohen Grad von Schwerschmelzbarkeit ausgezeichnet ist. Hält man nämlich einen Platindraht von ziemlicher Dicke in eine Weingeist- oder Gasflamme, so kommt er wohl ins Glühen, aber nicht ins Schmelzen, auch dann nicht, wenn man die Hitze der Flamme durch das Lötrohr, dessen Einrichtung und Princip später beschrieben werden wird, um ein bedeutendes steigert. Leitet man aber statt des Luftstromes einen Strom von Sauerstoffgas in die Flamme, so steigert sich die Temperatur derart, daß der Platindraht mit Leichtigkeit schmilzt. Zur Anstellung dieses Versuches läßt man den Sauerstoff aus einem Gasbehälter durch eine feine Spitze unter ziemlich starkem Druck seitlich in eine Flamme einströmen (siehe Fig. 20), oder man bedient sich der Mitscherlichschen Lampe (Fig. 24). Diese besteht aus einer gewöhnlichen Weingeistlampe, durch deren ziemlich weite, mit lose besponnenem Baumwollfadendocht versehene Brennerhülse ein Sauerstoffzuleitungsrohr *a* hindurchgeht.

Fig. 24.

#### Mitscherlichs Lampe.

Die Temperatur einer solchen Sauerstoffgebläselampe genügt, um dicke Platindrähte zu Kugeln zusammenzuschmelzen, Quarzsplitter zu Fäden ausziehen und ein spitzes Stück gebrannten Kalk zu blendendster Weißglut zu bringen (Drummond'sches Kalklicht). Bringt man in eine solche Flamme eine Uhrfeder, so verbrennt sie unter dem prachtvollsten Funkensprühen, indem das verbrannte weißglühende Eisen weit umhergeschleudert wird.

Weiter oben wurde auseinandergesetzt, daß die Verbrennung eines Körpers im Sauerstoffgase oder in der atmosphärischen Luft, in welcher letzterer der Sauerstoff ebenfalls das wirksame Element ist, in der chemischen Vereinigung des brennenden Körpers mit dem Sauerstoffe zu einem neuen Körper: dem Verbrennungsprodukte, bestehe. Wenn man Kohle oder Schwefel in Sauerstoff verbrennt, so läßt sich der dabei neu entstehende Körper nicht unmittelbar zur Wahrnehmung bringen, weil derselbe gasförmig ist, und so wie diese beiden Körper verhalten sich viele andere. Wenn man dagegen Phosphor im Sauerstoffgase verbrennt, so entsteht dabei Phosphor-pentoxyd, welches keineswegs gasförmig, sondern starr ist; allein da die

Gefäße, in welchen man die Verbrennung des Phosphors gewöhnlich vornimmt, wenn man das Experiment in der weiter oben beschriebenen Weise

Fig. 25.

her feucht sind und einige Tropfen Wasser enthalten, so entzieht sich das gebildete Verbrennungsprodukt der Wahrnehmung, weil es sich in dem vorhandenen Wasser sogleich auflöst. Durch eine Abänderung des Versuches aber läßt sich die Bildung des starren Phosphorpentoxydes durch die Verbrennung des Phosphors in der Luft leicht zeigen. Auf einen vollkommen trockenen Porzellanteller stelle man ein kleines trockenes Porzellanschälchen, bringe in letzteres ein Stückchen gut abgetrockneten Phosphors, zünde dieses an und stürze eine vollkommen trockene Glasglocke über den Teller.

*Phosphorverbrennung.*

Der Phosphor verbrennt durch den in der Luft enthaltenen Sauerstoff, und schon während der Verbrennung sieht man das Phosphorpentoxyd: das Ver-

Fig. 26.

#### *Gewichtszunahme bei der Verbrennung einer Kerze.*

Verbrennungsprodukt, sich in Gestalt von weißen, schneeähnlichen Flocken an den Wänden der Glocke absetzen und auf den Teller herabfallen. Ist die Verbrennung beendet, und nimmt man die Glocke ab, so findet man den Teller mit einer weißen, schneeähnlichen Masse: dem Phosphorpentoxyd.

bedeckt, das wegen seiner großen Neigung, aus der Luft Wasser anzuziehen, rasch zerfließt (Fig. 25).

Dafs übrigens auch da, wo dem Laien der brennende Körper zu verschwinden scheint, wie z. B. bei dem Brennen einer Kerze, eine Gewichtszunahme stattfindet, läßt sich in folgender Weise anschaulich machen. Ein Stück Stearinkerze von etwa 45 mm Länge steht auf der Wagschale (Fig. 26, auf S. 97); über der Kerze hängt, mittels Drahtes an dem die Wagschale tragenden Halter befestigt, ein gewöhnlicher gläserner Gaslampencylinder von 210 bis 230 mm Höhe und 45 bis 50 mm Weite, so dafs nur der obere Teil der Kerzenflamme in denselben hineinragt. Etwa 50 bis 60 mm über der unteren Öffnung des Cylinders befindet sich in diesem ein Drahtnetz; der über letzterem befindliche Teil des Cylinders wird mit einigen großen, derben Stücken festen Ätznatrons locker gefüllt und nunmehr die Wage ins Gleichgewicht gebracht. Wird die Kerze angezündet, so erfolgt die Verbrennung ebenso leicht und ruhig, wie an freier Luft, und schon nach wenigen Minuten sinkt die Schale, auf welcher die Verbrennung stattfindet. Nach sechs Minuten beträgt die Gewichtszunahme 1 g, nach einer halben Stunde mehr als 3 g. Will man dem Einwande begegnen, dafs die Gewichtszunahme etwa durch eine vom Ätznatron ausgeübte Wasser- oder Kohlensäureanziehung aus der Luft bedingt sei, so kann man, wie unsere Figur zeigt, auf die andere Wagschale genau die nämliche Vorrichtung bringen, dort aber die Kerze unentzündet lassen. Der Erfolg des Versuches bleibt der nämliche, gleichgültig, ob man einfach durch auf die andere Wagschale gelegte Gewichtsstücke (Tara) das Gleichgewicht herstellt, oder ob man beide Wagschalen mit gleichen Apparaten belastet hatte.

Stellt man Sauerstoffgas durch Zersetzung von Wasser mit Hilfe des elektrischen Stromes dar, oder läßt man durch Sauerstoffgas viele elektrische Funken schlagen, so gewinnt das Gas einen eigentümlichen Geruch, der demjenigen nach verbranntem Schwefel (Schwefeldioxyd) ähnlich ist. Dieser Geruch rührt von einer allotropen Modifikation des Sauerstoffs her, welche dem in der angegebenen Weise gewonnenen Sauerstoffgase in sehr geringer Menge beigemischt ist. Diese Modifikation des Sauerstoffs hat von ihrem Entdecker Schönbein wegen ihres durchdringenden Geruches den Namen Ozon erhalten (vom griechischen ὄζω, *ozo*, ich rieche).

### OZON (Activer Sauerstoff), $O_3$ .

Molekulargewicht:  $O_3 = 47,64$ . Spezifisches Gewicht im flüssigen Zustande (Wasser = 1) 1,46; im gasförmigen (Wasserstoff = 1): ungefähr 24. Gasdichte (atmosphärische Luft = 1): 1,7. Siedepunkt: etwa  $-120^\circ$ .

Vorkommen.

Geringe Mengen von Ozon sind in der atmosphärischen Luft enthalten; der Gehalt derselben an Ozon ist meist sehr gering, sehr schwankend und, wie es scheint, von Jahreszeit, Temperatur, elektrischer Spannung, Zustand der Bodenoberfläche und anderen Momenten abhängig.

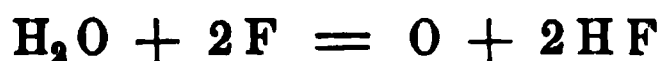
Ozon kann auf elektrischem, auf elektrolytischem und auf chemischem Wege erzeugt werden. Meist erhält man aber nach allen diesen Methoden doch nur ein Sauerstoffgas, welches im günstig-



sten Falle 5 bis 6 Proz. Ozon enthält. Eine kräftige Ozonbildung erzielt man, wenn man den Induktionsstrom unter starker Spannung durch Sauerstoff oder atmosphärische Luft ohne Funkenentladung gehen läßt, um alle starke Licht- und Wärmeentwicklung, welche zerstörend auf das Ozon wirkt, zu vermeiden (Siemens' Ozonisationsröhre, v. Babo'scher Apparat). Auf elektrolytischem Wege bildet sich Ozon durch Zersetzung von mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser mittels eines galvanischen Stromes; das am positiven Pole sich abscheidende Sauerstoffgas zeigt Geruch und Eigenschaften des Ozons. Auf chemischem Wege endlich erhält man Ozon, indem man Phosphor bei Gegenwart von etwas Wasser mit atmosphärischer Luft in Berührung bringt, oder indem man Baryumsuperoxyd oder Kaliumpermanganat mit kalter konzentrierter Schwefelsäure verreibt. Der schon bei gewöhnlicher Temperatur entweichende Sauerstoff ist stark ozonisirt. Ozon bildet sich ferner bei langsamen Verbrennungen verschiedener Körper, vielleicht bei allen Oxydationen, die bei nicht zu hoher Temperatur erfolgen, sowie bei der massenhaften Wasserverdunstung, wie sie an den Seeküsten, Gradirhäusern, in Wäldern etc. vor sich geht.

Ozon bildet sich auf elektrischem, elektrolytischem und chemischem Wege.

Zur Darstellung gröfserer Mengen von Ozon eignet sich aufser Darstellung. dem elektrischen Verfahren die Einwirkung des freien Fluors auf Wasser von 0 Grad, wobei der nach der Gleichung



entstehende Sauerstoff sich zum grofsen Teile zu Ozon polymerisirt.

In reinem Zustande läßt sich das Ozon nur durch Anwendung grofser Kälte aus ozonhaltigem Sauerstoff darstellen. Leitet man solchen ozonhaltigen Sauerstoff durch ein U-förmiges Röhrchen, welches durch siedenden Sauerstoff oder durch flüssige Luft abgekühlt ist, so verdichtet sich das Ozon zu einer intensiv blauen Flüssigkeit, welche viel höher als der Sauerstoff, nämlich nach Olszewsky bei  $-106^\circ$ , nach Troost bei  $-119^\circ$ , nach Ladenburg bei  $-125^\circ$  siedet. Eine genaue Beobachtung des Siedepunktes ist schwierig, da das Ozon in flüssigem Zustande ganz auferordentlich explosiv ist. Selbst ohne jede äufsere Veranlassung verwandelt es sich plötzlich unter starker Wärmeentwicklung und Detonation in gewöhnlichen Sauerstoff. Auch im Gaszustande geht das Ozon allmählich wieder in gewöhnlichen Sauerstoff über, und zwar um so schneller, je höher die Temperatur ist. Das Ozon besitzt einen charakteristischen und sehr durchdringenden Geruch, hat auch in Gasform eine schwach blaue Farbe und ist in Wasser wahrscheinlich noch viel schwerer löslich als Sauerstoff; da es aber auf das Wasser allmählich unter Bildung von Wasserstoffsuperoxyd  $\text{H}_2\text{O}_2$  einwirkt, so erhält Wasser, welches man längere Zeit mit Ozon in Berührung läßt, oxydirende Eigenschaften, die wohl zu der sehr verbreiteten, aber irrigen Ansicht verleitet haben, dafs das Ozon wasser-

Eigenschaften des Ozons.

löslich sei, und daß sich ein „Ozonwasser“ mit besonders heilkräftigen und antiseptischen Eigenschaften herstellen lasse. Dagegen ist das Ozon merkwürdigerweise in einigen organischen Flüssigkeiten, namentlich in ätherischen Ölen, löslich; so nimmt z. B. Terpentinöl oder Zimtöl, wenn man ozonhaltigen Sauerstoff durch diese Flüssigkeiten leitet, das Ozon auf unter Bildung einer kräftig oxydirenden Lösung.

Das Molekulargewicht des Ozons ist aus der Gasdichte und auch nach der Methode von Bunsen (S. 35) ermittelt worden. Es hat sich dabei ergeben, daß das Ozon die  $1\frac{1}{2}$ -fache Dichtigkeit des gewöhnlichen Sauerstoffs besitzt und daher nach der Formel  $O_3$  zusammengesetzt ist. Dem entsprechend nimmt das Volumen des Sauerstoffs ab, wenn man ihn durch elektrische Entladung teilweise in Ozon verwandelt, und umgekehrt werden aus einem Liter Ozongas durch Erhitzung  $1\frac{1}{2}$  Liter Sauerstoffgas. Wirkt dagegen das Ozongas sauerstoffabgebend auf feste oder flüssige Körper ein, so tritt keine Volumveränderung ein; ein Drittel des im Ozon enthaltenen Sauerstoffgewichtes, d. h. also nur ein Atom O aus jedem Molekül  $O_3$ , ist wirksam, und es hinterbleibt ein Molekül inaktiver Sauerstoff  $O_2$ . Eine Volumveränderung kann also nicht stattfinden, da die Anzahl der Gasmoleküle die gleiche bleibt.

Viele organische Körper werden von Ozon sehr energisch oxydirt. Es ist daher das Ozon ein kräftiges Bleichmittel: selbst solche organische Farbstoffe, welche als sehr beständig gelten, wie z. B. Indigo, werden durch Ozon rasch entfärbt. Dagegen entsteht aus Guajakharz durch Ozon ein eigentümlicher blauer Körper; Guajaktinktur ist daher ein Reagens auf Ozon.

Ozon wirkt  
bei gewöhn-  
licher Tem-  
peratur  
energisch  
oxydirend.

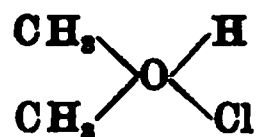
Ozon reizt, in konzentrierter Form eingeatmet, die Respirationsorgane sehr heftig und erregt Husten, es ist giftig und tötet kleinere Tiere rasch; vor allem aber ist es dadurch ausgezeichnet, daß es das energischste Oxydationsmittel ist, welches wir kennen. Während der gewöhnliche Sauerstoff sich meist erst bei höherer Temperatur mit andern Körpern chemisch vereinigt, wirkt das Ozon schon bei gewöhnlicher Temperatur und bei bloßer Berührung energisch oxydirend und führt die meisten Körper in die höchsten Oxydationsstufen über, die sie überhaupt bilden können. So wird Silber dadurch in Silbersuperoxyd, Phosphor in Phosphorperoxyd, Arsen in Arsenperoxyd, Schwefel, Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd in Schwefelsäure, Blei und Bleioxyd in Bleisuperoxyd, Manganoxydul in Mangansuperoxyd, Schwefelblei in schwefelsaures Blei, Ammoniak in salpetersaures Ammonium u. s. w. verwandelt. Das Ozon macht ferner aus Jodkalium Jod frei, was am einfachsten daraus erhellt, daß mit Jodkaliumlösung bereiteter Stärkekleister bei Gegenwart von Ozon sich sofort auf tiefste bläut. Mit Jodkaliumkleister bestrichene Papierstreifen sind das empfindlichste Reagens auf Ozon, welches aber in allen jenen Fällen unanwendbar ist, wo andere Jod aus Jodkalium abscheidende Substanzen zugegen sind.

Erkennung.

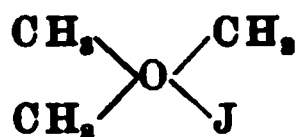
Zur sicheren Erkennung geringer Mengen von Ozon dient die Schwärzung eines blanken Silberbleches, welche zwar von manchen

reduzierenden Gasen, aber ausser von Ozon von keinem andern oxydierenden Gase bewirkt wird. Die andern angeführten Eigenschaften teilt das Ozon mit dem Wasserstoffsuperoxyd und zum Teil auch mit andern Oxydationsmitteln, wie Chlor, Brom, salpetriger Säure u. a. m. — Erlwein und Weyl empfehlen eine 0,1prozentige Lösung von Metaphenylendiamin in  $\frac{1}{2}$ prozentiger Natronlauge, welche von Ozon sehr viel rascher rotbraun gefärbt werden soll, als von allen andern Oxydationsmitteln.

Was die Konstitution des Ozons anbetrifft, so ist dieses Gas vermutlich am nächsten dem Schwefeldioxyd verwandt, welches ebenfalls ein aus drei Atomen bestehendes Molekül besitzt und im Geruch dem Ozon ähnlich ist. Demnach hätten wir im Ozon ein vierwertiges Sauerstoffatom anzunehmen, welches mit zwei zweiwertigen Sauerstoffatomen verbunden ist, entsprechend der Formel  $O=O=O$ . Die Existenz vierwertigen Sauerstoffs wird durch eine Reihe organischer Verbindungen sicher bewiesen. Bereits Friedel erhielt durch Addition von Salzsäuregas an Methyläther die Verbindung



vom Siedepunkt  $+1^\circ$ , und aus Methyläther mit Jodmethyl entsteht eine analoge Verbindung



vom Siedepunkt  $0^\circ$ . Solange diese Körper vereinzelt dastanden, hat man ihnen wenig Bedeutung beigelegt, aber neuerdings ist durch Collie und Tickle eine ganze Reihe krystallisirbarer Salze des Dimethylpyrons  $C_7H_8O_2$  mit Mineralsäuren bekannt geworden, die nur durch vierwertigen Sauerstoff erklärt werden können, und Kehrman sowie Green haben unabhängig von einander nachgewiesen, daß eine große Gruppe organischer Farbstoffe, die Oxazine, ebenfalls vierwertigen Sauerstoff enthalten.

## Chemische Technik und Experimente.

Die Bildung des Ozons auf elektrischem Wege erläutert man durch nachstehende Versuche (Fig. 27 und 28, a. f. S.).

Das mit zwei eingeschmolzenen Platindrähten versehene Eudiometerrohr *a* enthält Sauerstoffgas, über verdünntem Jodkaliumstärkekleister in *b* abgesperrt. Man verbindet nun die beiden Drähte mit einem kräftigen Induktionsapparate und läßt Funken durchschlagen. Sehr bald giebt sich die Bildung des Ozons durch die Bläuung der Jodstärke zu erkennen.

Ozonapparate, welche wirksamer sind und auf dem Princip der stillen Entladung beruhen, haben v. Babo, Houzeau, Siemens und Wills konstruirt. Man bedient sich z. B. eines Eisencylinders *BB* (Fig. 28), der von einem nur wenig weiteren Glaszylinder *AA* mit Stanniolbelag *G* umgeben ist; *F* und *E* werden mit den Polen der Induktionsspirale verbunden, durch *DD* der Sauerstoff geleitet und durch *CC* Kühlwasser.

Fügt man an eine solche Induktionsröhre eine kleine Waschflasche mit Jodkaliumstärkelösung und verbindet diese mit einer Wasserstrahlpumpe (vergl. bei Luft), so wird Jod durch das Ozon in Freiheit gesetzt, was sich durch Bläuung der Stärkelösung kund giebt. In ähnlicher Weise verfährt man zur Bestimmung der Wirkungskraft der großen Apparate für Ozonerzeugung,

Konstitution.

Bildung des Ozons:  
a) auf elektrischem Wege.

welche neuerdings zu technischen Zwecken (Desinfektion, Bleicherei, Wasserreinigung, Dextrinerzeugung) hier und da zur Anwendung gelangen. Man bestimmt in diesem Falle die Menge des ausgeschiedenen Jods maßanalytisch durch Thiosulfat.

b) auf elektrolytischem Wege.

Zur Erläuterung der Bildung des Ozons auf elektrolytischem Wege eignet sich der Buffsche Wasserzersetzungsgenerator (siehe unten bei Wasser-

#### *Ozon durch elektrische Funken.*

stoff). Man elektrolysiert mittels dieses Apparates stark mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser (1 Teil Schwefelsäure auf 16 Teile Wasser) und lässt

Fig. 28.

#### *Induktionsröhre zur Ozonbereitung durch stille Entladung.*

das in der einen Glocke angesammelte Sauerstoffgas durch Öffnung des betreffenden Hahnes austreten. Es riecht sehr stark nach Ozon und bläut Jodkaliumstärkepapier.

Ein an Ozon besonders reiches Sauerstoffgas erhält man durch Elektro-

lyse abgekühlter verdünnter Schwefelsäure unter Anwendung von Platin-Iridiumdrähten als Elektroden (Methode von Soret: Compt. rend. LVI, 390).

Das an sich sehr gute Verfahren zur Erzeugung von Ozon auf chemischem Wege durch Eintragen gepulverten Permanganats in konzentrierte Schwefelsäure kann wegen der Explosionsgefahr nur im kleinen Maßstabe ausgeführt werden. Gefahrlos ist dagegen die Verwendung von Phosphor. In einen Ballon, wie er zur Versendung von Schwefelsäure verwendet wird, von weißem Glase und etwa 40 Liter Kapazität bringt man ein paar Stücke Phosphor von reiner Oberfläche und so viel laues Wasser, daß der Phosphor nur zur Hälfte mit Wasser bedeckt ist. Man verschließt die Mündung des Ballons lose mit einem Stopfen und überläßt nun das Ganze bei einer Temperatur von 16 bis 20° mehrere Stunden sich selbst. Nach Verlauf dieser Zeit ist die Luft des Ballons so stark ozonisirt, daß ein feuchtes Jodkaliumstärkepapier, in den Ballon eingeführt, augenblicklich schwarzblau wird. Eine bessere Ausbeute an Ozon erhält man, wenn man bei diesem Versuche an Stelle von reinem Wasser Kaliumdichromatlösung anwendet. Für Vorlesungen mit Ozon eignen sich vorzugsweise nachstehende Versuche: Ein mit Bleihydroxyd bestrichener Papierstreifen wird durch Einwirkung von Ozon braun, ebenso ein mit Manganoxydulauflösung getränkter, ein mit Schwefelblei braun gefärbter wird gebleicht, Indigolösung entfärbt, Guajak-tinktur gebläut, ein feuchtes, blankes Silberblech bedeckt sich allmählich mit einer schwarzen Kruste von Silbersuperoxyd (letzterer Versuch erfordert einige Zeit).

c) auf chemischem Wege.

Manche Körper, insbesondere organische, wie Terpentinöl und andere ätherische Öle, haben die merkwürdige Eigenschaft, bei längerer Berührung mit Luft, namentlich unter dem Einflusse des Lichtes, sich mit Sauerstoff zu beladen. Diese Körper wirken also oxydirend und rufen einige charakteristische Erscheinungen des ozonisirten Sauerstoffs hervor. Nach Engler und Weilsberg handelt es sich hier aber nicht um Ozon.

Aktivierung des Sauerstoffs durch organische Stoffe.

Löst man in einigen Grammen Guajak-tinktur zwei oder drei Tropfen stark „ozonisirten“ Terpentinöls auf, — welches man erhält, indem man Terpentinöl namentlich zur Winterzeit unter häufigem Schütteln dem Sonnenlichte aussetzt und daran erkennt, daß solches Öl die Korkstopfen ähnlich dem Chlor bleicht —, so bläut sich die Guajak-tinktur nicht, beinahe augenblicklich aber, wenn man etwas Platinmohr, Eisenvitriollösung oder Blutkörperchenlösung (Hämoglobin) zusetzt. „Ozonisirtes“ Terpentinöl bleicht zwar beim Schütteln Indigolösung, aber ziemlich langsam; nach Zusatz von roten Blutkörperchen, Eisenvitriollösung oder Platinmohr aber tritt sofort vollständige Entfärbung ein. Ähnlich verhalten sich ozonisirter Äther und Bittermandelöl.

Die zuletzt beschriebenen Versuche gehören einem sehr schwierigen Gebiete an, das noch vieles Rätselhafte in sich birgt. Auch der gewöhnliche Sauerstoff vermag im Sonnenlichte ähnliche Wirkungen wie Ozon auszuüben, und van't Hoff hat aus Versuchen, auf die wir hier nicht näher eingehen können, geschlossen, daß ein wenngleich sehr minimaler Teil der Sauerstoffmoleküle sich in dissociirtem Zustande befindet. Demnach hätte man gewissermaßen zu einer älteren Anschauung wieder zurückzukehren, welche neben dem Ozon  $O_3$  auch noch unter gewissen Umständen ein „Antozon“  $O$  als existenzfähig

Freie Sauerstoffionen. Antozon.

annahm. Nach Wilson scheinen elektronegative Ionen, wie sie in solchen einfachen Atomen O vorliegen könnten, beim Regen zur Tropfenbildung notwendig zu sein.

Auch der Umstand, daß stark verdünntes Sauerstoffgas elektrische Leitfähigkeit besitzt, kann für die Annahme geltend gemacht werden, daß freie Sauerstoffatome oder Sauerstoffionen unter Umständen existenzfähig sind, wenn auch nach Bouty im allgemeinen in verdünnten Gasen keine freien Ionen vorhanden sein sollen. Über das Spektrum des Sauerstoffs siehe Tafel I (S. 114).

## Wasserstoff, $H_2$ .

*Synonyma: Hydrogenium; Phlogiston (veraltet); Brennbare Luft; Hydrogène (franz.); Hydrogen (engl.); Водород (wodorod, russ.).*

Atomgewicht:  $H = 1,00$ . Molekulargewicht:  $H_2 = 2,00$ . Schmelzpunkt — 256 Grad. Siedepunkt — 252 Grad. Spezifisches Gewicht (Wasser = 1) des flüssigen Wasserstoffs beim Siedepunkt 0,07. Gasdichte auf Wasserstoff = 1 bezogen: 1,0000; auf Luft = 1 bezogen: 0,0696. Absolutes Gewicht: 1 Liter Wasserstoff bei 0° und Normalbarometerstand (760 mm unter dem 45. Breitengrade im Meeresniveau) wiegt 1 Krith = 0,089 95 g. — Einwertig.

Vorkommen  
im Welt-  
raume.

Der Wasserstoff ist anscheinend der verbreitetste Grundstoff auf der ganzen Welt. Sein Vorkommen beschränkt sich nicht auf unsere Sonne und das dazu gehörige Planetensystem, sondern auch auf jedem Fixstern, in jedem Nebelflecke, dessen Licht man spektralanalytisch untersuchen konnte, hat sich die Anwesenheit von Wasserstoff feststellen lassen.

Irdisches  
Vorkommen  
im freien

Wenn in den Kalisalzbergwerken von Stassfurt Klüfte im Karnallit angeschlagen werden, so entströmt diesen, bisweilen unter recht starkem Drucke, ein fast reines Wasserstoffgas. Solche Vorkommen von Wasserstoff im freien Zustande <sup>1)</sup> sind aber recht selten; die Hauptmenge des auf unserer Erdrinde vorkommenden Wasserstoffs findet sich im gebundenen Zustande. Das Wasser enthält davon 11,19 Proz., alle tierischen und pflanzlichen Stoffe haben Wasserstoff als wesentlichen Bestandteil, und selbst in die Zusammensetzung der festen, unverwitterten Felsarten geht der Wasserstoff mit 0,1 bis 0,3 Proz. ein. Von dem Vorkommen im Wasser ist die Bezeichnung Hydrogenium (vom

und im ge-  
bundenen  
Zustande.

---

<sup>1)</sup> In weniger reinem Zustande erhält man Wasserstoff z. B. aus dem verknisternden Steinsalze von Wieliczka und aus dem Meteoreisen von Lenarto; auch die Gase der Vulkane und Fumarolen sowie die durch Gärung von Cellulose bei Luftabschluß (z. B. auf dem Boden der Seen) gebildeten Gase enthalten Wasserstoff. Neben Kohlenwasserstoffen findet sich Wasserstoff auch in den Gasquellen der Erdölgebiete der alten und der neuen Welt.

griechischen ὕδωρ, *hydor*, Wasser, und γέννᾶω, *gennao*, ich erzeuge) und ebenso der deutsche Name Wasserstoff abgeleitet.

Die oben angegebenen Gewichtsprocente, mit denen der Wasserstoff in die Zusammensetzung der verbreitetsten irdischen Verbindungen eingeht, sind ja an sich nicht sehr hoch, gewinnen aber erheblich an Bedeutung, wenn man die groÙe Leichtigkeit des Wasserstoffs — 1 g Wasserstoff nimmt den Raum von über 11 Litern ein — in Rücksicht zieht. Wir werden offenbar ein richtigeres Bild gewinnen, wenn wir die von F. W. Clarke angegebenen Prozentzahlen über die Häufigkeit der Elemente auf unserer Erdrinde (S. 52) durch die Atomgewichte dividiren. Die so erhaltenen Zahlen sagen etwas über die Häufigkeit der verschiedenartigen Atome auf unserer Erdkruste aus. Setzen wir die Anzahl der Wasserstoffatome = 100, so gewinnen wir folgende Tabelle:

*Relative Häufigkeit der Atome.*

O . . . . .	333,2	Fe . . . . .	9,7	P . . . . .	0,31
H . . . . .	100	Ca . . . . .	9,4	N . . . . .	0,15
Si . . . . .	96,1	K . . . . .	6,08	S . . . . .	0,13
Al . . . . .	28,6	C . . . . .	1,87	Mn . . . . .	0,12
Mg . . . . .	11,1	Ti . . . . .	0,64	Ba . . . . .	0,02
Na . . . . .	10,5	Cl . . . . .	0,45	Cr . . . . .	0,02

In dieser Zusammenstellung erscheint das Wasserstoffatom als derjenige Baustein unserer Erdrinde, welcher nächst dem Sauerstoffatome in größter Zahl zum Aufbau der irdischen Körper gedient hat.

Dafs sich durch Behandlung gewisser Metalle mit verdünnten Säuren eine brennbare Luftart entwickelt, war schon einem Zeitgenossen von Luther, dem berühmten Naturforscher Theophrastus Bombastus Paracelsus (1493 bis 1541) bekannt, nur verwechselte man in der Folge diese Luftart, welche Wasserstoff war, sehr oft mit andern brennbaren Gasen. Der englische Physiker Cavendish (1731 bis 1810) erkannte im Jahre 1766 das Wasserstoffgas als eine besondere Luftart und stellte seine Grundeigenschaften fest.

Wasserstoff bildet sich aus dem Wasser durch Einwirkung sehr vieler Metalle. Die Alkalimetalle reagiren mit Wasser bereits bei gewöhnlicher Temperatur auÙserordentlich lebhaft unter Bildung von Alkalihydroxyd und Entwicklung von Wasserstoffgas. So entsteht z. B. aus Natriummetall und Wasser Ätznatron neben Wasserstoff:



Ähnlich verhalten sich die meisten Erdalkali- und Erdmetalle, aber bei diesen ist die Einwirkung des Wassers bei gewöhnlicher Temperatur schon träger und mehr von bestimmten Bedingungen abhängig. Viele schwere Metalle, wie z. B. Zink, Eisen, Nickel, zersetzen das Wasser in der Kälte nur im Zustande sehr feiner Verteilung und auch dann nur langsam, wirken dagegen bei Glühhitze zum Teil sehr

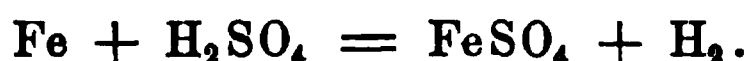


lebhaft auf überhitzten Wasserdampf ein unter Bildung von Oxyden und Entwicklung von Wasserstoff:

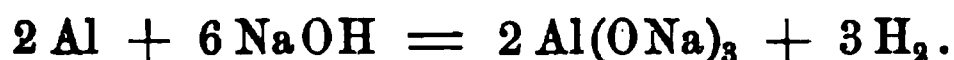


Auch der Kohlenstoff zersetzt bei voller Glühhitze das Wasser; diese Thatsache ist von außerordentlicher Bedeutung, weil sie gestattet, die Gesamtmasse der festen Kohle in ein gasförmiges Brennmaterial zu verwandeln, dessen Energie viel leichter transportfähig erscheint.

Die genannten Schwermetalle können schon bei gewöhnlicher Temperatur zur Darstellung von Wasserstoff dienen, wenn man verdünnte Säuren auf sie einwirken läßt. So liefert Eisen mit verdünnter Schwefelsäure Eisenvitriol und Wasserstoff:



Einige Grundstoffe, z. B. Beryllium, Silicium, Bor, Aluminium, Zink (auch Eisen in fein verteiltem Zustande), liefern mit Alkalihydroxyden oder Erdalkalihydroxyden Wasserstoff:



Elektro-  
lytischer  
Wasserstoff.

Anode und  
Kathode.

Physikali-  
sche Eigen-  
schaften des  
Wasser-  
stoffs.

Sehr reiner Wasserstoff entwickelt sich, wenn man einen elektrischen Strom durch die wässrige Lösung einer Säure leitet, an der Kathode, d. h. an der Austrittsstelle des positiven Stromes. Man bezeichnet nämlich, die fließende Elektrizität mit dem thalwärts sich bewegenden Flusse vergleichend, die Eintrittsstelle des Stromes als obere Strecke oder Anode (vom griechischen *ἀνά*, *ana*, oben, und *ὁδός*, *hodos*, der Weg) und die Austrittsstelle des Stromes als untere Strecke oder Kathode (vom griechischen *κατά*, *kata*, unten, und *ὁδός*). Statt einer Säure kann man auch ein beliebiges Alkalisalz nehmen.

Wasserstoff ist der leichteste aller bekannten Körper, das leichteste aller Gase, etwa  $14\frac{1}{2}$  mal leichter als die atmosphärische Luft, 16 mal leichter als Sauerstoffgas, 240 000 mal leichter als Platin (vergl. S. 12 und 19). Der Wasserstoff ist farblos und im ganz reinen Zustande geruch- und geschmacklos, läßt sich daher ohne weiteres durch das Aussehen weder vom Sauerstoff noch von der atmosphärischen Luft unterscheiden. Zu dieser Unterscheidung kann man außer dem specifischen Gewichte aber auch das Lichtbrechungsvermögen heranziehen, welches beim Wasserstoff  $6\frac{1}{2}$  mal größer ist als bei der atmosphärischen Luft. Die Löslichkeit des Wasserstoffs in Wasser ist sehr gering: 1 Liter Wasser von  $14^\circ$  ist nur imstande 19 ccm Wasserstoff aufzunehmen.

Die Bestimmung des specifischen Gewichtes von Gasen stößt an und für sich auf sehr erhebliche Schwierigkeiten, die sich bei einem so ausnehmend leichten und flüchtigen Gase, wie es der Wasserstoff ist, in solchem Maße vermehren, daß man noch vor wenigen Jahren sich mit Annäherungswerten von geringer Genauigkeit be-

gnügen mußte. In letzter Zeit haben sich indels eine Reihe hervorragender Physiker mit dieser Aufgabe so eingehend beschäftigt und sind dabei, trotzdem sie nach ganz verschiedenen Methoden arbeiteten, zu so übereinstimmenden Resultaten gelangt, daß die Frage nach dem spezifischen Gewichte des Wasserstoffs als gelöst zu betrachten ist.

Das spezifische Gewicht des Wasserstoffs ist, auf Luft bezogen, 0,069 561, auf Wasser bezogen aber 0,000 089 95.

*Bestimmungen des Gewichtes eines Liters Wasserstoff in Grammen.*

(Reduzirt auf 0° und 760 mm Barometerstand unterm 45. Breitengrade im Meeresniveau.)

Regnault . . . . .	1847 (korr.)	0,089 864
Rayleigh . . . . .	1887	0,089 990
Cooke . . . . .	1888	0,089 953
Leduc . . . . .	1891	0,089 850
Rayleigh . . . . .	1892	0,089 979
Morley . . . . .	1895 direkt	0,089 951
" . . . . .	1895 mit Pd	0,089 870
Thomsen . . . . .	1895	0,089 947

Thomsen, der das Volumen der aus gewogenen Metallmengen entwickelten Wasserstoffmengen bestimmte, fand, daß 1 g Wasserstoff einen Raum von 11,117 6 Litern einnimmt, daß die Dichte, auf atmosphärische Luft bezogen, 0,069 561 beträgt, und daß das Gewicht eines Liters Wasserstoff bei Normaldruck und Normaltemperatur 0,089 947 ist. Diesen Zahlen dürfen wir wohl eine hervorragende Genauigkeit beimessen; wie ungenügend dagegen ältere Bestimmungen waren, geht daraus hervor, daß man bis vor kurzer Zeit das Krith (vergl. S. 9), welches nun zu 0,089 947 ermittelt ist, zu 0,089 60 oder gar nur 0,089 55 annahm. Das Gewicht eines Kubikcentimeters Wasserstoff beträgt 0,000 089 947 g, so daß also das spezifische Gewicht dieses Gases, auf Wasser bezogen, ebenfalls 0,000 089 947 beträgt.

Die Ausdrücke Normaldruck und Normaltemperatur in obiger Tabelle bedürfen noch einer näheren Erläuterung. Als Normaltemperatur gilt die Temperatur des schmelzenden Eises, 0°, und nicht nur das Volumen eines Gases, sondern auch die Angaben des Barometers werden dadurch beeinflusst, wenn man bei höherer Temperatur beobachtet; denn auch das Quecksilber wird durch die Ausdehnung leichter, und eine *warme* Quecksilbersäule von 760 mm Höhe ist nicht mehr Normaldruck, sondern nur eine 760 mm hohe Quecksilbersäule von der Temperatur 0°. Aber selbst bei Innehaltung dieser Normaltemperatur übt eine solche Quecksilbersäule nicht an allen Punkten der Erdoberfläche den gleichen Druck aus, weil die Anziehungskraft der Erde sowohl in Folge der Abplattung der Erdkugel, als auch in Folge der Centrifugalkraft nicht überall die gleiche ist. So ist man daher übereingekommen, den 45. Breitengrad als Normalbreite für den Barometerstand anzusehen. Für Mitteleuropa wiegt im Meeresniveau 1 Liter Wasserstoff bei 0° und 760 mm Druck bereits etwas über 0,09 g (für Kopenhagen schon 0,090 03 g), aber da mit der Erhebung über das Meeresniveau die Anziehungskraft wieder abnimmt, so sind wir, wenigstens was Mitteldeutschland anbetrifft, in der glücklichen Lage, daß diese Korrekturen der Gasgewichte auf den Normalbreitengrad sich zum großen Teile gegenseitig aufheben und daher nur sehr kleine Werte ausmachen. So entspricht z. B., wenn wir die mitteldeutsche Stadt Halle a. S. betrachten, ein hallischer Barometerstand von 760 mm einem Barometerstande von 760,43 mm unter dem 45. Breitengrade im Meeresniveau.

Es ist abhängig vom Barometerstande, der seinerseits wieder unter verschiedenen Breiten-graden trotz gleichen Luftdrucks abweichen-de Werte annimmt.

Ein Liter  
Wasserstoff  
wiegt rund  
0,09 g.

Während also bei ganz genauen Bestimmungen für das Gewicht eines Liters Wasserstoff 0,089 95 g zu setzen ist, kann man diesen Wert für die gewöhnlichen chemischen Rechnungen sehr bequem auf 0,09 g abrunden (vergl. S. 9).

Das Wasserstoffmolekül  $H_2$  ist, obwohl doppelt so schwer als das Wasserstoffatom, doch noch das leichteste aller bekannten Moleküle; auch das Heliummolekül  $He = 4$ , welches ihm in dieser Beziehung am nächsten kommt, ist noch einmal so schwer als das Wasserstoffmolekül  $H_2 = 2$ . Damit hängt die außerordentliche Leichtbeweglichkeit des Wasserstoffgases zusammen, welches durch die feinsten Ritzen oder Poren sehr rasch ausströmt. Die Ausströmungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs ist viermal so groß als diejenige des Sauerstoffs, da die Ausströmungszeiten sich verhalten wie die Wurzeln aus den Dichten, also in diesem Falle wie  $\sqrt{1} : \sqrt{16}$  oder wie  $1 : 4$  (vergl. S. 34 u. 64). Wasserstoff läßt sich daher auch nicht in porösen Gefäßen aufbewahren, wohl aber recht gut in Ballons oder Säcken aus Kautschuk, denn die Diffusion durch Kautschuk folgt ganz andern Gesetzen als die Durchlässigkeit poröser Materialien. Die Diffusion durch Kautschuk ist abhängig von der Löslichkeit der Gase in der Kautschukmasse, und diese ist bei Wasserstoff nur mäßig und bei Stickstoff viel geringer als z. B. für Sauerstoff (vergl. oben S. 92) oder für Kohlendioxyd.

Niedrigste  
erreichte  
Temperatur.

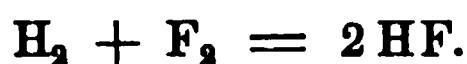
Entsprechend seiner sehr großen Molekulargeschwindigkeit, welche bei gewöhnlicher Temperatur im Mittel gegen 1900 m in der Sekunde beträgt (vergl. S. 36), läßt sich das Wasserstoffgas natürlich noch viel weniger als der Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur durch Druck zu einer Flüssigkeit verdichten; es ist ebenfalls ein vollkommenes Gas. Dies wird bewiesen durch die Versuche von Andrews, welcher das Wasserstoffgas auf  $\frac{1}{500}$  seines Volumens zusammenpresste, sowie durch diejenigen von Natterer, der es einem Drucke von nahezu 3000 Atmosphären unterwarf. Um Wasserstoff in flüssiger Form zu erhalten, ist es notwendig, die Temperatur durch Verdampfung flüssigen Sauerstoffs im Vakuum (S. 83) auf  $220^\circ$  unter Null zu erniedrigen und dabei einen Druck von fast 200 Atmosphären anzuwenden, um durch plötzliche Aufhebung dieses Druckes noch die Expansionskälte des so stark zusammengedrückten Gases für die Verflüssigung nutzbar zu machen. Nach Dewar liegt die Siedetemperatur des Wasserstoffs unter Atmosphärendruck bei  $-252^\circ$ , also nur  $21^\circ$  von dem absoluten Nullpunkte entfernt. Die niedrigste überhaupt erreichte Temperatur, nämlich  $-257^\circ$ , ist durch Verdampfen des Wasserstoffs im luftleeren Raume erhalten worden. Dabei erstarrt der Wasserstoff zu weißen Krystallen, die bei  $-256^\circ$  schmelzen (Dewar).

Der flüssige Wasserstoff ist durchsichtig, farblos und dünnflüssig. Seine kritische Temperatur liegt nur  $10^\circ$  oberhalb der Siedetemperatur, bei etwa  $-242^\circ$ ; diesem Umstande ist es zuzuschreiben, daß die Verflüssigung des Wasserstoffs auch den Forschern noch mißlang, welche

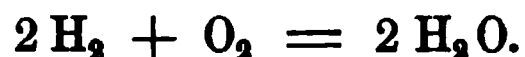
die der Verflüssigung des Sauerstoffs entgegenstehenden Schwierigkeiten bereits überwunden hatten. Man würde aber völlig fehlgreifen, wenn man aus den von Andrews und Natterer bei gewöhnlicher Temperatur vergeblich verwendeten hohen Drucken den Schluss ziehen wollte, daß auch unterhalb der kritischen Temperatur die Tension des Wasserstoffs eine ungewöhnlich hohe sei. Im Gegenteil besitzt der Wasserstoff von allen bekannten Körpern den niedrigsten kritischen Druck: die Tension beträgt beim kritischen Punkte kaum 15 Atmosphären und sinkt von da an mit abnehmender Temperatur so schnell, daß sie bei  $-252^{\circ}$  nicht mehr größer ist als der Atmosphärendruck.

Der gasförmige Wasserstoff ist im allgemeinen bei gewöhnlicher Temperatur recht wenig reaktionsfähig, was offenbar damit zusammenhängt, daß die beiden Atome im Wasserstoffmolekül sehr fest mit einander verbunden sind und daher ein bedeutender Energieaufwand dazu notwendig ist, das Wasserstoffmolekül zu spalten. Das Fluor ist das einzige bekannte Element, welches bei gewöhnlicher Temperatur unter lebhafter Feuererscheinung mit dem Wasserstoff reagiert:

Chemische  
Eigenschaf-  
ten.



Damit zwischen Wasserstoff und Chlor dieselbe Reaktion eintritt, bedarf es schon der Zufuhr von Lichtenergie; ein Gemisch von Wasserstoffgas und Chlorgas bleibt im Dunkeln unverändert, vereinigt sich im zerstreuten Tageslichte langsam, aber im direkten Sonnenlichte momentan zu Salzsäuregas. Ein Gemisch von Wasserstoff und Sauerstoff ist dagegen gar nicht lichtempfindlich und bleibt in der Kälte jahrelang ganz unverändert; erst bei  $300^{\circ}$  findet eine merkbare, aber noch außerordentlich langsame Einwirkung statt; bei  $518^{\circ}$  (im Dampfe siedenden Schwefelphosphors) ist die Reaktion in einigen Stunden beendet, und bei etwa  $600^{\circ}$  verläuft sie rasch, aber noch kaum explosionsartig nach der Gleichung:



Wasserstoffgas ist brennbar, d. h. es vermag sich mit dem Luftsauerstoffe in plötzlicher Reaktion unter intensiver Wärmeentwicklung zu verbinden; es muß aber zur Einleitung dieser Reaktion hoch erhitzt, d. h. angezündet werden. Dies geschieht, indem man dem in die Luft ausströmenden Gase einen brennenden Körper nähert. Die Flamme des brennenden Wasserstoffgases hat fast gar keine Leuchtkraft und ist daher kaum sichtbar, wenn sie frei von Verunreinigungen ist. Die Hitze dieser Flamme ist aber eine außerordentlich große, denn durch die Verbrennung von 1 g Wasserstoff wird eine Wärmemenge erzeugt, welche 34 462 kleine oder 34,462 große Wärmeinheiten (Kalorien) beträgt. Das bedeutet, daß die aus 1 g (11,2 Liter) Wasserstoffgas entwickelte Wärmemenge ausreicht, um fast  $34\frac{1}{2}$  kg Wasser von  $0^{\circ}$  auf  $1^{\circ}$  zu erwärmen, oder um etwa 345 g eiskaltes

Wasserstoff-  
gas ist  
brennbar.

Wasser zum Sieden zu erhitzen. Das Verbrennungsprodukt des Wasserstoffs ist, wie aus obiger Gleichung hervorgeht, das Wasser.

Knallgas  
ist ein Ge-  
menge von  
2 Vol. Was-  
serstoff-  
und 1 Vol.  
Sauerstoff-  
gas;

ein solches  
Gemenge  
explodirt  
angezündet  
mit furcht-  
barem  
Knall.

Wenn das Wasserstoffgas aber vor dem Anzünden mit so viel atmosphärischer Luft gemengt wird, daß der Sauerstoff der letzteren zur vollständigen Verbrennung des Wasserstoffs hinreicht, so verbrennt derselbe nach dem Anzünden plötzlich durch die ganze Masse hindurch mit sehr heftigem Knall unter Explosion. Noch viel heftiger ist der Knall, wenn man das Wasserstoffgas, statt mit atmosphärischer Luft, mit reinem Sauerstoffgas und zwar genau in demjenigen Verhältnisse mengt, in welchem sich diese beiden Gase mit einander zu Wasser, dem Verbrennungsprodukte des Wasserstoffs, vereinigen. Dieses Verhältniß ist gegeben, wenn man zwei Volumina oder Maßtheile Wasserstoff mit einem Volumen Sauerstoffgas mengt. Ein solches Gemenge explodirt angezündet mit furchtbarem Knall und, wenn der Versuch in nicht zu kleinem Maßstabe angestellt wird, mit Zertrümmerung der Gefäße. Dies ist namentlich bei Glasgefäßen der Fall, und man muß daher, wenn man letztere zu dem Versuche anwendet, dieselben vorher mit einem Tuche umwickeln, um nicht durch die umhergeschleuderten Glasscherben verwundet zu werden. Wegen seiner Eigenschaft, mit so großer Heftigkeit zu explodiren, hat das aus zwei Volumen Wasserstoff und einem Volum Sauerstoff bestehende Gasgemisch den Namen Knallgas oder Knallluft erhalten. Im weiteren Sinne aber versteht man unter Knallluft jedes aus Wasserstoffgas und atmosphärischer Luft bestehende Gasgemenge. Dieses Verhalten nötigt zu gewissen Vorsichtsmaßregeln beim Experimentiren mit Wasserstoff (S. 115, 119).

Die Entzündung des Knallgases erfolgt auch durch die bloße Berührung mit gewissen starren Körpern, vorzugsweise mit Platinschwamm.

Die Entzündung des Knallgases oder eines aus Wasserstoff und atmosphärischer Luft bestehenden explosiven Gasgemisches erfolgt aber nicht bloß durch einen brennenden Körper, sondern auch durch den elektrischen Funken, und sehr merkwürdigerweise auch durch die bloße Gegenwart gewisser starrer Körper, ohne daß dabei Erwärmung nötig wäre. Im höchsten Grade besitzt diese Eigenschaft der sogenannte Platinschwamm, metallisches Platin in sehr fein vertheiltem, schwammig lockerem Zustande, wie man es durch Zersetzung gewisser Platinverbindungen erhält (S. 123). Diese Wirkung des Platins pflegt man zu erklären durch die Eigenschaft des Platinschwammes, Gase an seiner Oberfläche zu verdichten. Wahrscheinlich steht aber die geschilderte Erscheinung in engem Zusammenhange mit den Thatsachen, welche wir im nächsten Absatze zu erörtern haben.

Metallische Modifikation des Wasserstoffgases.

Die Angabe von Pictet, daß der durch niedere Temperatur verdichtete Wasserstoff den Glanz und die sonstigen Eigenschaften eines Metalles besitze, hat sich namentlich durch die Untersuchungen von Dewar als vollkommen irrig erwiesen, und es kann darüber gar kein Zweifel bestehen, daß das zweiatomige Wasserstoffgas seine Stelle

nur unter den Metalloiden finden kann. Dagegen sind eine Reihe von zum Teil sehr deutlichen und auffallenden Kennzeichen dafür vorhanden, daß dem freien Wasserstoffatome, welches sich im Entstehungszustande (*status nascendi*) freilich sehr rasch polymerisirt, metallische Eigenschaften zukommen. In wässerigen Lösungen von Säuren scheinen sich solche freie Wasserstoffatome (Wasserstoffionen), wenn auch vielleicht in relativ geringer Anzahl, zu befinden. Läßt man den elektrischen Strom durch eine solche Lösung gehen, so wandern diese Wasserstoffatome nach der Kathode (S. 106), d. h. an dieselbe Stelle, an welcher sich die Metalle abzuscheiden pflegen. Hier verliert freilich unter gewöhnlichen Verhältnissen der Wasserstoff seinen metallischen Zustand sehr rasch: er polymerisirt sich zu Wasserstoffgas, welches in Bläschen aufsteigt. Indessen kann man diese Polymerisirung des metallischen Wasserstoffs dadurch verhindern, daß man die Kathode aus einem Metall herstellt, welches imstande ist, sich mit dem metallischen Wasserstoffe zu einer Legirung zu vereinigen. Dazu ist das Palladiummetall hervorragend geeignet. Ein Palladiumblech, als Kathode in einer wässerigen Säurelösung verwendet, schwillt stark an und wird specifisch leichter, behält aber ein vollkommen metallisches Aussehen. Der entstandene Körper, der einen schönen Metallglanz besitzt, leitet Wärme und Elektrizität sehr gut, ist dehnbar und zeigt die Eigenschaften einer Metallegirung in so hohem Grade, daß man gelegentlich Denkmünzen aus diesem Material geprägt hat. Beim Erhitzen der Legirung polymerisirt sich der darin enthaltene metallische Wasserstoff, und es entwickelt sich eine Menge Wasserstoffgas, welche das 900fache Volumen des angewandten Palladiumwasserstoffs einnimmt.

Das Palladiummetall hat auch die Fähigkeit, bei geeigneter Temperatur Wasserstoffgas zu absorbiren und in den metallischen Zustand überzuführen. In geringerem Grade scheinen auch viele andere Metalle befähigt zu sein, Wasserstoff aus dem Gaszustande unter Bildung sehr unbeständiger Legirungen zu absorbiren. Diese Annahme giebt wenigstens die einfachste Erklärung für die Thatsache, daß glühende Metallröhren in hohem Grade durchlässig für Wasserstoffgas sind. Diese Diffusion des Wasserstoffs durch Metalle würde also der Diffusion des Sauerstoffs durch Kautschukmembranen (S. 92) analog sein: das Gas passirt in beiden Fällen nicht etwa durch die Poren der Wand, sondern wird gerade von der Substanz der Wand auf der einen Seite aufgenommen, auf der andern wieder abgegeben.

Berechnet man aus dem specifischen Gewichte des Palladiumwasserstoffs und demjenigen des reinen Palladiums die Dichte des metallischen Wasserstoffs, so ergibt sich ein specifisches Gewicht von 0,62, oder nach älteren Berechnungen von Graham 0,73; Zahlen, welche den specifischen Gewichten der Alkalimetalle sehr ähnlich sind:

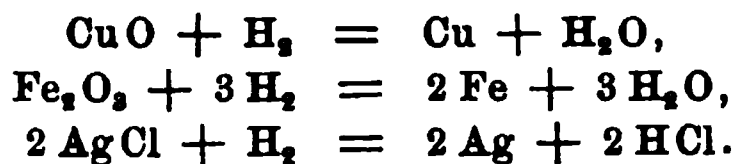


	Specif. Gewicht
Wasserstoffmetall . . . . .	0,6—0,73
Lithium . . . . .	0,59
Kalium . . . . .	0,86
Natrium . . . . .	0,97.

Während in der Palladiumwasserstofflegirung von höchstem Wasserstoffgehalte (900 Volumina) freier metallischer Wasserstoff H in gelöstem Zustande angenommen wird, existirt auch ein Palladiumwasserstoff von geringerem Gehalte (600 Volumina Gas), der als eine Verbindung nach konstanten Gewichtsverhältnissen aufgefaßt werden kann. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel  $\text{Pd}_2\text{H}$  und ist ganz analog den Wasserstoffverbindungen der Alkalimetalle, welche neuerdings von Cl. Winkler untersucht worden sind. Die Thatsache, daß die Wasserstoffverbindungen der Alkalimetalle nach den Formeln  $\text{Na}_2\text{H}$ ,  $\text{K}_2\text{H}$ ,  $\text{Rb}_2\text{H}$  und  $\text{Ca}_2\text{H}$  zusammengesetzt sind, diejenigen der Alkalierdmetalle dagegen nach den Formeln  $\text{MgH}$ ,  $\text{CaH}$ ,  $\text{SrH}$ ,  $\text{BaH}$ , deutet darauf hin, daß der Wasserstoff mehrwertig auftreten kann und zwar in diesen Verbindungen zweiwertig. Die Wasserstoffverbindungen der Metalle sind aber sehr schwierig in reinem Zustande zu gewinnen und daher noch nicht sehr genau untersucht. In allen übrigen bisher bekannten Verbindungen erscheint der Wasserstoff einwertig.

Wasserstoff  
wirkt redu-  
zirend.

Wasserstoff *in statu nascendi* oder metallischer Wasserstoff hat so große Neigung, sich mit dem Sauerstoff zu Wasser, mit dem Chlor zu Salzsäure zu vereinigen, daß er andern Sauerstoffverbindungen ihren Sauerstoff entzieht, Metalloxyde oder Chloride in Metalle verwandelt, höhere Oxydationsstufen in niedere, wasserstofffreie Verbindungen in wasserstoffhaltige, wasserstoffarme in wasserstoffreiche überführt. Alle diese Wirkungen des nascirenden Wasserstoffs faßt man unter dem Namen Reduktionswirkungen zusammen. Der gasförmige Wasserstoff vermag solche Reduktionswirkungen bei gewöhnlicher Temperatur nur in seltenen Ausnahmefällen zu bewirken; bei Glühhitze ist dagegen das Wasserstoffgas ein sehr energisches Reduktionsmittel. Als Beispiele für diese reduzierende Wirkung des Wasserstoffs seien die Gleichungen für die Umwandlung des Kupferoxyds und des Eisenoxyds in Kupfer bzw. Eisen, sowie für die Reduktion des Chlorsilbers zu metallischem Silber angeführt:



Anwen-  
dungen des  
Wasserstoff-  
gases.

Außer der Reduktionskraft des Wasserstoffs sind es namentlich zwei andere Eigenschaften, auf denen die Verwendbarkeit des Gases zu praktischen Zwecken beruht, nämlich seine Leichtigkeit und seine Heizkraft. Die außerordentliche Leichtigkeit des Wasserstoffgases, welche bewirkt, daß damit gefüllte Gefäße weniger wiegen als mit Luft gefüllte, äußert sich als Auftrieb, wenn man leichte Ballons mit dem Gase anfüllt. Wenn es sich nur um Versuche im kleinen handelt, nimmt man Ballons von dünner Kautschukmembran, aus



Kollodium oder Goldschlägerhäutchen<sup>1)</sup>; für große Luftballons dient gummirtes luftdichtes Seidenzeug. Am 27. August 1783 stieg der Pariser Physiker Charles zum ersten Male mit einem Wasserstoffballon in die Luft. Später trat eine Zeitlang das leichter beschaffbare Leuchtgas an die Stelle des Wasserstoffs, aber in neuester Zeit sind die Schwierigkeiten der technischen Darstellung des Wasserstoffgases (von welchem zur Füllung eines Ballons innerhalb möglichst kurzer Zeit außerordentlich große Massen beschafft werden müssen) so weit überwunden, daß man wieder die höhere Tragkraft, welche das Wasserstoffgas vor dem Leuchtgase auszeichnet, sich zu nutze macht. Da das Gewicht eines Kubikmeters Luft im Durchschnitt 1,29 kg, das Gewicht eines Kubikmeters Wasserstoff 0,09 kg beträgt, so erhält man die Tragkraft eines mit Wasserstoff gefüllten Ballons in Kilogrammen, indem man die Anzahl seiner Kubikmeter mit 1,2 multipliziert. Die Tragkraft eines mit Leuchtgas gefüllten Ballons ist kaum halb so groß.

Zur Füllung von Luftballons werden meist Wasserstoffentwicklungsapparate benötigt, welche nicht nur sehr ergiebig, sondern dabei auch möglichst leicht transportfähig sind. Dieser Bedingung genügen diejenigen Verfahren, welche mit Säuren arbeiten, sehr schlecht. Die Darstellung aus Salzsäure und Eisen, welche eine Rückgewinnung der angewendeten Säure gestattet und sich dann verhältnismäßig billig stellt, ist daher nur für stationäre Luftballonstationen brauchbar und z. B. für militärische Zwecke ganz ungeeignet. Man bedient sich eines Gemisches aus Zinkstaub und Ätzkalk, welches obiger Bedingung besser entspricht, und führt gleichzeitig, um die Füllung zu beschleunigen, Stahlcylinder mit auf 100 Atmosphären komprimiertem Wasserstoffgas mit sich. Es versteht sich von selbst, daß solches Wasserstoffgas nicht etwa „verflüssigt“, sondern vollkommen gaselastisch ist. Dieses Wasserstoffgas ist ein Nebenprodukt von der Darstellung des Ätzkalis (vergl. unter Kalium).

Füllung von  
Luftballons.

Die Ausnutzung der Heizkraft des Wasserstoffgases ist offenbar noch einer weiten Ausdehnung fähig; bis jetzt ist der Wasserstoff an den meisten Orten zu teuer, um als Heizmaterial da in Betracht zu kommen, wo es nur auf den kalorimetrischen Effekt, also auf die Wärmewirkung ankommt. Man verwendet den Wasserstoff als Heizmaterial gegenwärtig meist nur da, wo es wesentlich auf den pyrometrischen Effekt, also auf einen außergewöhnlich hohen Hitzeegrad ankommt, auf eine ungewöhnlich hohe Temperatur, welche zu bestimmten technischen Zwecken, wenn auch nur auf kurze Zeit, erforderlich ist. Dazu ist auch ein unreines Wasserstoffgas, wie es aus Wassergas (vergl. bei Kohlenstoff) gewonnen werden kann, meist ausreichend.

Zur Erkennung minimaler Mengen Wasserstoff dient sein Spektrum, welches durch einige sehr charakteristische Linien ausgezeichnet ist. Die rote Linie ist meist die hellste, aber bei allergrößten Ver-

Erkennung  
im Spek-  
trum.

<sup>1)</sup> So nennt man die als Zwischenlage beim Ausschlagen des Blattgoldes angewandte äußere feine Haut des Blinddarmes vom Rinde.

dünnungen kehrt sich das Verhältnis um, und die blaugrüne Linie tritt stärker hervor. Die kleinste so erkennbare Wasserstoffmenge beträgt nach Emich  $10^{-15}$  g oder ein billionstel Milligramm.

## Spektra der Hauptgase.

(Erklärung zu der beistehenden Tafel 1.)

Die auf der beistehenden Tafel I farbig wiedergegebenen Spektra der permanenten Gase sind mit einem Ruhmkorff'schen Induktor mit Platinunterbrecher von der Schlagweite 4 bis 7 cm (etwa 20 Funken in der Sekunde) in Plückerröhren zu erhalten, welche unter vermindertem Drucke mit den zu untersuchenden Gasen gefüllt werden. Als Stromquelle dienen drei hinter einander verbundene Akkumulatoren. In den nach der Natur gezeichneten Spektren der Tafel I sind nur die deutlichen und charakteristischen Linien wiedergegeben. Die Einteilung des Spektrums ist nach Wellenlängen erfolgt, da die sonst vielfach übliche Skala von Bunsen und Kirchhoff eine ganz willkürliche ist und mit jedem andern Prisma eine andere Streuung der Farben erzielt wird. Eins haben aber alle Spektralapparate gemeinsam: sie streuen im Blau und Violett viel stärker als in dem weniger brechbaren Rot. Darum würde das Bild eines beobachteten Spektrums ganz verzerrt werden, wenn man es auf eine nach Wellenlängen eingeteilte Millimeterskala eintragen wollte. Deswegen ist bei unsern Spektren eine (nicht mitgezeichnete) Millimetreinteilung entsprechend der Skala von Bunsen und Kirchhoff zu Grunde gelegt, und dies ist die Ursache, weshalb die Abstände der beigeschriebenen Zahlen, welche Wellenlängen bedeuten, keine konstanten sind, sondern von Rot nach Violett sich ständig vergrößern. Diese Zahlen bedeuten Hundertstel  $\mu$ , also die Zahl 50 z. B., die etwa in der Mitte der Spektra liegt, entspricht einer Wellenlänge von  $500 \text{ m}\mu$ . Diejenigen Linien, welche besonders hell und charakteristisch sind, sind etwas nach rechts verbreitert gezeichnet, damit sie genügend hervortreten und für den Beschauer das Bild dem natürlichen Eindrucke möglichst entspricht. Weil dadurch aber die Genauigkeit der Ablesung von Wellenlängen auf der Spektraltafel selbst notgedrungen etwas erschwert wird, so seien nachfolgend die Wellenlängen aller verzeichneten Linien noch tabellarisch zusammengestellt.

### 1. Linien des Wasserstoffs:

656 $\text{m}\mu$	} Hauptlinien,	410 $\text{m}\mu$	} Nebenlinien.
486 "		434 "	

### 2. Einzige stets deutlich sichtbare Sauerstofflinie:

617  $\text{m}\mu$  scharfe Linie.

### 3. Linien und Banden des Stickstoffs:

670 bis 574 $\text{m}\mu$ Streifen	497 $\text{m}\mu$	} Linien
534 $\text{m}\mu$ Linie	492 "	
519 " verbesserte Linie	486 "	
508 " linke Kante einer Bande		



1. The first part of the report is a general introduction to the subject of the study. It discusses the importance of the study and the objectives of the research. It also provides a brief overview of the methodology used in the study.

2. The second part of the report is a detailed description of the study area. It provides information about the location of the study area, the population of the study area, and the characteristics of the study area. It also discusses the data sources used in the study.

3. The third part of the report is a description of the methodology used in the study. It discusses the research design, the data collection methods, and the data analysis methods.

4. The fourth part of the report is a description of the results of the study. It discusses the findings of the study and the conclusions drawn from the study.

5. The fifth part of the report is a discussion of the implications of the study. It discusses the significance of the study and the implications of the findings for future research.

6. The sixth part of the report is a conclusion. It summarizes the findings of the study and the conclusions drawn from the study.

7. The seventh part of the report is a list of references. It lists the sources of information used in the study.

8. The eighth part of the report is an appendix. It contains additional information related to the study.

9. The ninth part of the report is a list of figures. It lists the figures included in the study.

10. The tenth part of the report is a list of tables. It lists the tables included in the study.

## **Spektra der Hauptgase.**

Zu Seite 114 von Erdmann, Lehrbuch der anorganischen Chemie, 2. Aufl.

Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn in Braunschweig.



478 m $\mu$	442 m $\mu$	} Banden, die sich nach rechts meist sehr erheblich verbreitern.
476 "	437 "	
462 "	427 "	
457 "	420 "	
450 "	414 "	

### Chemische Technik und Experimente.

Bei allen Entwicklungen von Wasserstoff beachte man wohl, daß zunächst den Apparaten ein explosives Gemisch von Wasserstoff mit Luft entströmt; wenn alle Luft aus den Apparaten verdrängt ist, so erkennt man dies daran, daß ein mit dem ausströmenden Gase gefülltes Reagirröhrchen, rasch mit dem Daumen verschlossen und dann mit der Mündung einem Brenner genähert, eine ruhige Flamme ohne Verpuffung giebt.

Die Zersetzung des Wassers durch Kalium oder Natrium verläuft so überaus heftig, daß dabei Vorsicht geboten ist. Man trägt ein kleines Stück Natrium in eine große Wanne mit Wasser ein; das Metall fährt als zischende Kugel auf der Oberfläche umher, aber der entwickelte Wasserstoff entzündet sich nicht, solange das Metall frei umherschwimmen kann. Fängt man nun die geschmolzene Natriumkugel mit einem Löffel aus Drahtnetz auf und

Darstellung  
des Wasser-  
stoffs durch  
Zersetzung  
des Wassers  
mittels Na-  
trium.

drückt sie unter die Wasseroberfläche, so

Weise,  
kehrten,  
ffangen.  
s, etwa  
rößeren  
Wasser  
sglocke,

### Wasserstoffentwicklung mittels metallischen Natriums.

anzustellen, ist nicht geraten, denn es treten bei der hohen Reaktionstemperatur durch Knallgasbildung (S. 135) sehr leicht Explosionen ein, durch welche die Glocke zerschmettert werden kann.

Um Wasserstoffgas durch die Einwirkung von glühendem Eisen auf Wasserdampf darzustellen, füllt man ein an beiden Enden offenes Eisenrohr mit Spiralen rostfreien Eisendrahtes, ölfreien Eisendrehspänen oder kleinen, blanken, eisernen Stiften und steckt das Rohr so durch einen Ofen, daß seine beiden Enden aus dem Ofen herausragen. An Stelle des in Fig. 30 (a. f. S.) gezeichneten Kohlenofens kann man natürlich auch einen Gasofen mit Bunsenbrennern anwenden, wie er zur Elementaranalyse (vgl. Kohlenstoff)

Wasserstoff  
aus Wasser-  
dampf und  
glühendem  
Eisen.



gebraucht wird. In das eine Ende des Eisenrohres setzt man den Hals einer kleinen, zur Hälfte mit Wasser gefüllten Retorte luftdicht ein, was mit Hilfe von weicher Asbestschnur leicht gelingt. An das andere Ende schliesst sich das Gasleitungsrohr. Das Wasser in der Retorte wird erst dann zum Sieden erhitzt, nachdem das Eisenrohr rotglühend geworden ist. Neben unver-

Fig. 30.

#### *Darstellung von Wasserstoff mit glühendem Eisen.*

ändertem Wasserdampf, der sich in dem Wasser der pneumatischen Wanne kondensiert, tritt alsbald aus dem Gasleitungsrohr ein regelmäßiger Strom von Wasserstoffgas aus, welches in üblicher Weise aufgefangen werden kann.

Darstellung  
aus Zink,  
Wasser und  
Schwefel-  
säure.

Die gewöhnlichste und ausgiebigste Methode der Darstellung des Wasserstoffgases ist die aus Zink, Wasser und Schwefelsäure. An Stelle einfacher

Fig. 32.

Fig. 31.

#### *Entwicklungsapparate für Wasserstoffgas.*

Entwicklungsflaschen, wie sie in den ohne weiteres verständlichen Abbildungen Fig. 31 u. 32 abgebildet sind, bedient man sich sehr viel zweckmäßiger des Kippschen Apparates (Fig. 16, S. 91).

Bereits der in Fig. 32 dargestellte Apparat besitzt die Eigenschaft, daß die Gasentwicklung aufhört, sobald die Ausströmungsöffnung *k* ge-

geschlossen wird. Das sich weiter entwickelnde Gas drückt dann nämlich die Schwefelsäure durch das Rohr A in ein untergestelltes Gefäß heraus; bedarf man weiterer Mengen von Wasserstoffgas, so kann man die ausgeflossene oder neue Säure durch das Trichterrohr wieder in den Apparat einführen. In sehr viel vollkommenerer Weise genügt aber der Kippische Apparat der Anforderung, daß die Entwicklung nur so lange anhalte, als man des Gases bedarf, aufhöre, wenn man den Gashahn schließt, und sofort wieder beginne, sobald man ihn öffnet. Dieser Apparat kann zu sehr verschiedenen Gasentwicklungen verwendet werden; will man Wasserstoff darin erzeugen, so beschickt man die Kugel b mit Zinkstangen oder Zinkgranalien und füllt den Apparat von oben mit einem erkalteten Gemisch, bereitet aus 4 Litern Wasser und 1 Liter konzentrierter Schwefelsäure.

Fig. 33.

Werden zur Darstellung von Wasserstoffgas nicht absolut reine Materialien angewandt, welche im Handel nicht immer leicht zu haben sind, so ist das Gas durch Beimengungen verunreinigt, welche ihm einen unangenehmen Geruch erteilen, und muß mit Kaliumpermanganatlösung gewaschen werden. Das Waschen des Gases mit Kaliumpermanganatlösung oder mit reinem Wasser ist aber selbst dann erforderlich, wenn ganz reines Zink und ganz reine Schwefelsäure angewendet wurden, da das Gas Bläschen oder Tröpfchen von Schwefelsäure oder Zinkvitriollösung mechanisch mit sich führt.

Waschen  
und Trock-  
nen von  
Gasen.

Eine einfache Waschflasche sieht man auf Seite 91 (Fig. 16), auch die in Fig. 32 und 31 abgebildete dreihalsige oder zweihalsige Woulffsche Flasche ist zu diesem Zwecke sehr vielfach im Gebrauch. Da indessen das Dichten der Stopfen, namentlich bei einem so leichten Gase wie Wasserstoff, eine ständige Aufsicht und Mühewaltung erfordert, so sind solche Waschflaschen ganz besonders zu empfehlen, welche ganz aus Glas geblasen sind und direkt mit Schlauchstückchen an die Gasleitungsröhren angeschlossen werden können. Eine solche Waschflasche ist in Fig. 33 abgebildet.

Waschflasche.

Zur Entfernung der übelriechenden Beimengungen des Wasserstoffs läßt sich auch ein Rohr mit grob gepulverter und gesiebter Holzkohle, zum Zurückhalten der mechanischen Verunreinigungen ein Rohr mit Watte verwenden.

Alle aus wässerigen Lösungen entwickelten und alle mit Wasser oder wässerigen Lösungen gewaschenen Gase sind feucht, d. h. sie enthalten so viel gasförmigen Wasserdampf gelöst, als der Tension des Wassers bei der betreffenden Temperatur entspricht (vgl. die Tabelle über die Tension des Wasserdampfes auf S. 67 und 128). Zum Trocknen der Gase bedient man sich solcher Substanzen, welche Wasser energisch aufnehmen. Diejenigen Substanzen, welche am häufigsten zu diesem Zwecke angewandt werden, sind: kalciniertes Chlorcalcium, gebrannter Marmor (reiner Ätzkalk), Natronkalk, Ätzkali, konzentrierte Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd, die Reihenfolge, in welcher diese Stoffe genannt worden sind, entspricht der Energie, mit der sie das Wasser anziehen. Röhren mit Chlorcalcium und ähnlichen Materialien stellen die Fig. 34 u. 35 (s. f. S.) dar; sie können, wie dies Fig. 34 zeigt, direkt mit dem Entwicklungsgefäße oder mit der Waschflasche des Kippischen Apparates verbunden werden. Sie trocknen aber nur sehr unvollkommen. Viel energischer wirkt schon konzentrierte Schwefelsäure, welche am besten einfach in eine Waschflasche (Fig. 33) eingefüllt wird, die man dann als Trocken-

flasche bezeichnet und hinter der gewöhnlichen Waschflasche einschaltet. Will man getrocknete Gase in trockenem Zustande aufbewahren, so darf man sie natürlich nicht über Wasser auffangen; man bedient sich dann nach

Fig. 35.

*Trockenröhren für  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{KOH}$  und  $\text{P}_2\text{O}_5$ .*

dem Vorgange von Priestley als Sperrflüssigkeit des Quecksilbers. Eine kleine pneumatische Wanne für Quecksilber zeigt die Fig. 36; größere derartige Wannen konstruiert man nicht aus Glas, sondern aus Marmor, Porzellan oder Gufseisen.

Fig. 36.

Das geringe Volumgewicht des Wasserstoffgases läßt sich durch folgende Experimente erläutern.

Experimenteller Beweis für die Leichtigkeit des Wasserstoffgases.

1. Man füllt einen Cylinder mit Wasserstoffgas, verschließt seine Mündung mit einer Glasplatte, hebt ihn aus der pneumatischen Wanne heraus, stellt ihn mit der Mündung nach oben auf den Tisch, zieht die Glasplatte ab und nähert sofort ein brennendes Kerzchen; das Gas verbrennt mit schwacher Verpuffung. 2. Man füllt einen zweiten Cylinder in gleicher Weise mit Wasserstoff, bringt ihn, mit der Glasplatte verschlossen, aufrecht auf den Tisch, zieht die Glasplatte ab, nähert aber der Mündung das brennende Kerzchen erst nach Verlauf von 15 bis 20 Sekunden; da dann das Gas schon entwichen ist, findet eine Verpuffung nicht mehr statt, und das in den Cylinder gesenkte Kerzchen brennt darin ruhig fort. 3. Ein dritter mit Wasserstoffgas gefüllter Cylinder wird aus der

*Quecksilberwanne.*

pneumatischen Wanne herausgehoben und mit der Mündung nach abwärts in einem Halter befestigt. Obgleich die Mündung nicht verschlossen ist, läßt sich das Wasserstoffgas in dem Cylinder auch noch nach mehreren Minuten durch seine Verbrennlichkeit nachweisen. 4. Einen vierten Cylinder mit Wasserstoffgas benutzt man, um zu zeigen, daß sich das Gas aus diesem Cylinder in einen andern überfüllen läßt; zu diesem Zwecke nimmt man einen mit Luft gefüllten Cylinder in die eine Hand, hält ihn senkrecht und mit der Mündung abwärts, nimmt in die andere Hand den mit Wasserstoff gefüllten und läßt das Gas durch passende Neigung des Cylinders in den oberen ausströmen (vgl. Fig. 37). Nähert man nun dem früher mit Luft, nun mit Wasserstoff gefüllten Cylinder ein brennendes Kerzchen, so erfolgt

schwache Verpuffung, während in dem andern Cylinder, wenn man lange genug gewartet hat, das Kerzchen ruhig fortbrennt.

Weniger einfach, aber ebenso belehrend sind folgende Versuche:

Eine mit einer Metallfassung und Hahnstellung versehene Rindsblase wird zuerst durch Zusammendrücken und Ausaugen von der darin enthaltenen atmosphärischen Luft möglichst entleert und hierauf mit Wasserstoffgas gefüllt. Man schließt hierauf den Hahn, schraubt an die Fassung eine enge Röhre und taucht das Ende derselben in konzentriertes Seifenwasser dergestalt, daß ein Tropfen davon an der Mündung hängen bleibt. Öffnet man nun den Hahn und drückt sehr behutsam die Blase zusammen, so bilden sich an der Mündung der Röhre mit Wasserstoff gefüllte Seifenblasen, die sich ablösen und in die Höhe steigen, wenn sie eine gewisse Größe erlangt haben und nicht durch zu starkes Drücken platzen. Man kann sie in der Luft anzünden und dadurch zugleich die Verbrennlichkeit des Wasserstoffs zeigen. Fig. 38 zeigt die gefüllte Blase mit der daran geschraubten engen Röhre.

Die gute Ablösung der Seifenblasen wird erleichtert, wenn man in die Mündung der dann nicht zu engen Röhre einen Strohhalm steckt, den man an seinem freien Ende sternförmig ausgefaltet hat, so daß er gewissermaßen ein Schälchen bildet, in welchem die Seifenblasen ruhen.

Um durch das Steigen des Luftballons im Kleinen das geringe Volumgewicht des Wasserstoffgases zu zeigen, füllt man einen mindestens 15 cm im Durchmesser haltenden Ballon von Goldschlägerhäutchen oder Kollodium, nachdem man ihn gut zusammengedrückt und sorgfältig von aller Luft entleert hat, mit vollkommen trockenem Wasserstoffgas. Ist der Ballon gefüllt, so unterbinde man ihn mit einem seidenen Bändchen und streife ihn ab. Er steigt, sich selbst überlassen, bis an die Zimmerdecke, und erhält sich dort so lange, bis durch seine Poren Wasserstoff aus- und atmosphärische Luft eintritt.

Wenn man die käuflichen Ballons von Kautschuk mit Wasserstoffgas füllen will, so muß dies unter stärkerem Drucke geschehen. Zu diesem Behufe schaltet man zwischen den das Wasserstoffgas enthaltenden Gasbehälter und den zu füllenden Ballon eine einfache Druckpumpe ein, durch welche das durch Chlorcalcium getrocknete Wasserstoffgas so lange in den Ballon eingepreßt wird, bis er sich genügend gefüllt hat und prall geworden ist (Fig. 39, a. f. S.).

Daß der Wasserstoff ein brennbares Gas ist, läßt sich am einfachsten mittels des Apparates Fig. 40 zeigen, dessen Einrichtung keiner näheren Beschreibung bedarf. Man zündet das aus der Mündung der bajonettförmigen Röhre ausströmende Gas erst an, nachdem man sich in der auf Seite 115 beschriebenen Weise davon überzeugt hat, daß alle atmosphärische Luft ausgetrieben ist. Bei diesem sowie bei allen derartigen Versuchen, wo ausströmende Gase angezündet werden sollen, ist es zweckmäßig, das in die Entwicklungsflasche reichende Ende der Glasröhre, durch welche das Gas ausströmt, schräg abzuschneiden, wie es Fig. 41 veranschaulicht; dadurch wird vermieden, daß die untere Öffnung dieser Röhre durch das sich bald in Tropfen daran verdichtende Wasser

Fig. 37.



Umgießen von Wasserstoff.

Fig. 38.

Blase für  
Wasserstoff.

Versuche  
über die  
Brennbar-  
keit des  
Wasser-  
stoffs

verstopft wird, indem sich bei geradem Abschnitte des Röhrenendes stets ein Tropfen Wasser vorschiebt und dadurch die regelmäßige Ausströmung des Gases unterbricht.

*Füllen eines Kautschukballons mit Wasserstoff.*

Chemische Harmonika. Hält man über den obigen oder einen noch einfacheren Wasserstoff-entwickelungsapparat, wie ihn Fig. 42 zeigt, nachdem man das Gas ange-

Fig. 40

Fig. 41.



*Tönende Glasröhren  
(chemische Harmonika).*

zündet hat, eine vollkommen trockene, nicht zu enge Glasröhre, wie es in der vorstehenden Figur ebenfalls versinnlicht ist, oder in Ermangelung einer

solchen Glasröhre einen engen langen Glaszylinder, so entsteht ein eigentümlicher, durchdringender Ton, der höher oder tiefer ist, je nachdem die Glasröhre höher oder tiefer gehalten wird, und ebenso je nach ihrer Weite. Dieses Phänomen hat man die chemische Harmonika genannt. Notwendige Bedingungen zum Gelingen des Versuches sind, daß die Gasentwicklung bis zu einem gewissen Grade schwach, die Öffnung der Röhre eng und die Glasröhre nicht zu kurz sei.

Diese Erscheinung ist übrigens der Wasserstoffflamme nicht eigentümlich; sie kann durch jede Flamme hervorgerufen werden und ist auf die Theorie der Zungenpfeife zurückzuführen. Die Flamme stellt die vibrierende Zunge, die Klangröhre die Pfeife dar.

Die Verbrennlichkeit des Wasserstoffgases kann man auch in der Art zeigen, daß man eine mit Wasserstoffgas gefüllte Flasche öffnet und der Mündung derselben einen brennenden Span nähert. Gießt man hierauf Wasser in die Flasche, so brennt das Gas neben dem Wasser heraus. Diese beiden Versuche zeigen ferner, daß die Verbrennung des Wasserstoffs nur da erfolgt, wo er mit dem Sauerstoffe der Luft in Berührung kommt; dasselbe lehrt ein anderer Versuch, durch welchen man Sauerstoffgas in Wasserstoffgas brennen läßt.

Um diesen Versuch anzustellen, füllt man eine ziemlich große Flasche mit Wasserstoffgas, hebt sie aus der pneumatischen Wanne mit nach unten gerichteter Öffnung heraus und zündet das Gas an. Man führt hierauf eine Gasleitungsröhre in die Flasche, aus deren Mündung ein schwacher Strom von Sauerstoffgas ausströmt, und welche an passender Stelle einen die Mündung

Experimentelle Beweis, daß die Verbrennung nur an der Berührungsstelle der Gase stattfindet,

Fig. 43.

Zur  
Luftpumpe ←

#### *Bildung von Wasser durch Verbrennen von Wasserstoff.*

der Flasche lose verschließenden Kork trägt. Der Sauerstoff fängt dann gleichsam Feuer von der Flamme in der Mündung der Flasche während des Hinausführens und brennt nun im Innern der Flasche scheinbar weiter fort. Der Kork löscht dabei die Flamme in der Mündung der Flasche aus, darf aber nur lose schließen, um dem durch die Hitze sich ausdehnenden

Gase einen Ausweg zu gestatten. Der Versuch zeigt im Grunde nur, daß das Feuer an der Berührungsfläche der Gase entsteht.

daß das  
Produkt der  
Verbran-  
nung Was-  
ser ist,

Das Produkt der Verbrennung des Wasserstoffs in der Luft oder im Sauerstoffgas ist Wasser. Dies läßt sich durch einen einfachen Versuch beweisen. Das in dem gläsernen Gasbehälter *a* der Fig. 43 (a. v. S.) enthaltene Wasserstoffgas gelangt durch Öffnen des Hahns in die mit Chlorcalcium gefüllte U-Röhre *b*, wird hier getrocknet und entweicht aus der bajonettförmig gebogenen Gasröhre bei *c*. Man zündet das Gas hier an und stülpt über die Flamme einen Glastrichter von 6 bis 8 cm Mündungsweite, welcher an eine ungefähr  $\frac{3}{4}$  bis 1 m lange, ungefähr 1 cm weite Glasröhre *d* angeschmolzen ist. Dieses Kühlrohr ist mit der zur Aufnahme des gebildeten Wassers bestimmten Vorlage *e* und diese mit der Wasserluftpumpe in luftdichter

Fig. 46.

Fig. 44.

Fig. 45.

*Kerze erlischt im  
Wasserstoff.*

*Fällung einer Blase  
mit Knallgas.*

*Döbereinersches Feuer-  
zeug.*

Verbindung. Die Wasserstoffflamme, die man aus einer weiten Mündung brennen läßt, vergrößert man nur allmählich, um das Springen des Trichters zu verhüten; die Vorlage *e* stellt man während des Versuches in Eiswasser. In 30 bis 40 Minuten kann man so ein Mol (S. 38) oder 24 Liter Wasserstoffgas verbrennen und zeigen, daß dabei gerade 1 Mol (oder 18 g) Wasser entsteht.

daß der  
Wasserstoff  
das Ver-  
brennen an-  
derer Kör-  
per nicht  
unterhält.

Das Wasserstoffgas ist zwar brennbar, unterhält aber das Verbrennen anderer Körper nicht. Füllt man einen Cylinder mit Wasserstoffgas, hebt ihn aus der pneumatischen Wanne, mit der Mündung nach unten gekehrt, heraus und führt sogleich, wie Fig. 44 es zeigt, ein an einem umgebogenen Drahte befestigtes Wachskerzchen angezündet in den Cylinder hinauf, so wird das Gas an der Mündung dadurch entzündet, aber die Kerze erlischt oberhalb der brennenden Gasschicht.

Entzündung  
des Knall-  
gases auf  
gefahrlose  
Weise,

Die bequemste Art, um die Entzündung und Explosion des Knallgases zu zeigen, die sich auch durch ihre vollkommene Gefährlosigkeit empfiehlt, wird durch Fig. 45 illustriert. Man füllt eine an ihrem oberen Ende mit einer Metallfassung und einem Hahne *s* versehene Glasglocke *C*, nachdem der Hahn natürlich geschlossen und die Glocke mit Wasser gefüllt ist, auf die gewöhnliche Weise in der pneumatischen Wanne zu zwei Dritteln mit Wasserstoffgas und läßt dann noch so viel Sauerstoff aus einem Gas-

meter dazutreten, bis sie mit dem Gasgemische vollständig gefüllt ist. Hierauf schraubt man an das obere Ende der Glocke, ohne den Hahn zu öffnen, eine mit einem Hahne *r* versehene Metallfassung, an die eine vorher gut in Wasser aufgeweichte und durch Drücken von Luft befreite Blase *v* luftdicht angefügt ist, öffnet sodann beide Hähne *r* und *s* und drückt die Glocke in das Wasser der pneumatischen Wanne hinab, wodurch das Gasgemisch in die Blase getrieben wird. Reicht die in der Glocke befindliche Gasmenge zur Füllung der Blase nicht hin, so schließt man die Hähne, füllt die Glocke wie oben ein zweites Mal mit dem Gasgemische und läßt nach abermaligem Öffnen der Hähne auf die beschriebene Weise eine neue Quantität des Gasgemisches in die Blase treten. Hierauf schließt man wieder die Hähne, schraubt die Blase samt der dazu gehörigen Metallfassung ab und schraubt an letztere nun eine enge, mit Metallfassung versehene Glasröhre. Bringt man nun die Mündung dieser Glasröhre in eine mit konzentriertem Seifenwasser gefüllte große Porzellanschale, öffnet hierauf den Hahn und treibt durch Drücken der Blase das Gas in das Seifenwasser, so erheben sich in letzterem, einen großblasigen Schaum bildend, zahlreiche, mit Knallgas gefüllte Seifenblasen, die, nach Entfernung der Blase mit einem glimmenden Span berührt, mit Feuererscheinung und furchtbarem Knalle verbrennen. Man muß die an die Blase gefügte Glasröhre vor dem Anzünden aus dem Seifenwasser herausziehen und den Hahn wieder schließen, damit sich die Entzündung nicht in das Innere der Blase fortpflanzt.

Will man mit Knallgas gefüllte kleine Glasflaschen explodieren lassen, so muß man sie vorher mit einem Tuche umwickeln; wählt man sie ziemlich groß, so werden sie meist zerschmettert.

Um die Entzündung des Knallgases durch Platinschwamm zu zeigen, füllt man ebenfalls kleine Glasflaschen oder Glascylinder mit Knallgas, indem man sie zu zwei Dritteln mit Wasserstoff und zu einem Drittel mit Sauerstoff füllt, umwickelt sie sorgfältig mit einem Tuche und führt den an einem ziemlich langen, an einem Ende abwärts gebogenen Stabe befestigten Platinschwamm in das Gas.

durch  
Platin-  
schwamm.

Um das Erglühen des Platinschwammes durch einen Strom von Wasserstoffgas anschaulich zu machen, genügt es, nahe an die Mündung eines Wasserstoffentwicklungsapparates, z. B. des in Fig. 36 abgebildeten, ein Stückchen Platinschwamm zu halten. Am anschaulichsten wird aber dieses Faktum durch die Döbereiner'sche Wasserstoffgas-Zündmaschine, Fig. 46.

Döbereiner's  
Zünd-  
maschine.

Der in der Glocke *b* befindliche Zinkblock kommt so lange nicht mit der verdünnten Schwefelsäure im Glase *c* in Berührung, als der die Glocke *b* schließende Hahn *e* der übergreifenden Metallfassung des Glases *c* geschlossen bleibt, da die Glocke *b* atmosphärische Luft enthält, welche das Eindringen der Schwefelsäure hindert. Wird aber der Hahn *e* geöffnet, so entweicht die Luft, die Schwefelsäure tritt in die Glocke *b*, kommt mit dem Zinkblock in Berührung, und die Wasserstoffentwicklung beginnt. Wird der Hahn wieder geschlossen, so sammelt sich das Wasserstoffgas in der Glocke an. Läßt man nun dieses Wasserstoffgas durch Öffnen des Hahnes auf den Platinschwamm bei *f* strömen, so wird er sogleich glühend, und das Gas entzündet sich.

Die bequemste Methode, um die durch die Verbrennung des Knallgases entwickelte intensive Hitze und ihre Wirkungen zur Anschauung zu bringen, besteht in der Anwendung des Knallgasgebläses.

Knallgas-  
gebläse.

Zur Mischung von Sauerstoff und Wasserstoff dient das Ansatzrohr von Maugham, Fig. 47 (a. f. S.).

Dieses aus Metall gefertigte Ansatzrohr hat einen engen, bei der Schraube *S* beginnenden und bis zur Mündung *G* führenden und einen



weiteren, bei *W* seitlich in das Rohr eintretenden und den ersteren umgebenden Kanal; bei *a* ist an dem inneren Kanale ein Ring angebracht, der verhütet, dass das vorn ausströmende Gasgemenge sich zu weit nach hinten verbreitet.

Mittels der Schraube *S* schraubt man das Rohr an einen mit Sauerstoffgas gefüllten Gasbehälter (S. 95) und verbindet die seitliche Öffnung *W*

Fig. 47.

S

G

### Knallgasgebläse.

mittels eines Kautschukschlauches mit einem zweiten mit Wasserstoff gefüllten Gasbehälter. Man lässt zuerst durch den Kautschukschlauch Wasserstoff einströmen, zündet diesen nach einiger Zeit an der Mündung des Ansatzrohres bei *G* an und leitet hierauf durch Regulirung des Hahnes aus dem Sauerstoffbehälter Sauerstoff zu. Die anfangs große Wasserstoffflamme zieht sich nach dem Zuleiten des Sauerstoffs sehr zusammen, weil dann die Verbrennung in einem viel kleineren Raume vor sich geht. Man stellt den Hahn so, dass nicht mehr Sauerstoff zuströmt, als eben erforderlich ist, um die Wasserstoffgasflamme möglichst klein zu machen. Hält man in diese Flamme nun einen Platindraht, so schmilzt er wie Wachs ab; ebenso schmelzen Pfeifenthon, Quarz, Kalk. Hält man den Platindraht ziemlich lange in die Flamme, so verbrennt er sogar unter Funkensprühen.

Drummonds  
Licht.

Außer diesen durch die intensive Hitze bewirkten Erscheinungen kann man durch die Knallgasflamme auch ein sehr intensives Licht erzeugen. Hält man nämlich in dieselbe ein fein zugespitztes Kreidestück, so wird dasselbe weißglühend und verbreitet einen Lichtglanz, der dem Auge untrüglich und dem der Sonne ähnlich ist. Wenn der Versuch in nicht zu kleinem Maßstabe angestellt wird, so ist das Licht so intensiv, dass die Flamme einer Kerze als Schatten an einer weißen, vom Lichte beleuchteten Wand sichtbar wird. Man hat dieses Licht auf Drummonds Vorschlag zum Signallichte auf Leuchttürmen, später zu Nebelbildern und endlich in der medizinischen Diagnostik benutzt, bis noch bessere und bequemere Methoden zur Erzeugung intensiven Lichtes aufgefunden wurden. Die Drummondsche Methode ist übrigens bald durch Anwendung besserer Glühsubstanzen vorteilhaft abgeändert worden; an Stelle der Kreide trat ein aus vorsichtig gebranntem weißen Marmor gesägter Stift, welcher nur den Nachteil besitzt, nicht luftbeständig zu sein, sondern an der feuchten Atmosphäre zu gelöschtem Kalk zu zerfallen. Auf den Vorschlag von Caron nahm man dann Magnesiastifte, welche durch Pressen gebrannter Magnesia in Stahlformen hergestellt werden. Eine bessere Lichtausbeute gaben ferner die Zirkonerdestifte, welche durch Befeuchten gebrannter Zirkonerde mit borsäurehaltigem Wasser, Pressen und Ausglühen erhalten werden. Über die neuesten Methoden zur Erzeugung von Intensivglühkörpern vergleiche den Abschnitt „Auerlicht“ unter Thor.

Kalklicht,

Magnesi-  
licht,

Zirkonlicht.

Die Verwendung des Knallgasgebläses zum Schmelzen strengflüssiger Substanzen wird durch nebenstehende Fig. 48 illustriert. Ein nach dem Princip von Maugham konstruirter Brenner sendet hier die Knallgasflamme senkrecht nach abwärts gerichtet in den Schmelzraum, der einfach aus zwei Stücken gebrannten Kalkes besteht, nämlich aus dem ausgehöhlten Bett *B*

und dem darauf passenden Gewölbe *AA*. Bei *D* ist ein Ausgufs ausgefeilt für den Fall, daß man die geschmolzene Substanz — es handelt sich namentlich um das Schmelzen der Platinmetalle — schließlich in eine Form gießen will. Die Verwendung der Knallgasflamme ist freilich dadurch eine ziemlich beschränkte, daß sehr viele Körper bei hoher Temperatur durch Wasserstoffgas oder durch Wasserdampf zersetzt werden; auch erreicht das Knallgasgebläse bei weitem nicht die Temperatur des elektrischen Ofens. Aus Gründen, welche auf S. 135 erörtert werden sollen, erreicht die Temperatur des Knallgasofens nur etwa 2000°, bleibt also auch hinter derjenigen des Hochofens zurück.

Fig. 48.

Die kräftig reduzierenden Wirkungen des Wasserstoffs lassen sich am besten dadurch zeigen, daß man über Metalloxyde, die erhitzt werden, Wasserstoffgas leitet, entweder im Roseschen Tiegel mit durchlochem Deckel oder im Kugelrohr (Fig. 49).

Reduktion  
von Kupfer-  
oxyd durch  
Wasserstoff.

Ein Wasserstoffentwicklungsapparat *a* ist mit einer Trichterröhre *b*, mit der Chlorcalciumröhre *c* und diese mit einer Kugelhöhre *d*, in welcher sich Kupferoxyd befindet, luftdicht verbunden. Man läßt das in *c* getrock-

Schmelzofen für Knallgas.

#### Reduktion von Kupferoxyd mit Wasserstoff.

nete Wasserstoffgas durch die Kugelhöhre strömen und erhitzt das Kupferoxyd. Es wird alsbald reduziert und nimmt die bekannte rote Farbe des Kupfers an.

Durch Glühen von Calciumhydroxyd mit Kohle wird Calciumoxyd, Kohlensäure und Wasserstoff gebildet:



Durch Wasserdampf kann der gebildete Aetzkalk wieder in Kalkhydrat zurückverwandelt werden.

Bereitung  
des Wasser-  
stoffgases  
im Großen.

Wasser,  $\text{H}_2\text{O}$ .

Molekulargewicht  $\text{H}_2\text{O} = 17,88$ . Schmelzpunkt  $0^\circ$ . Siedepunkt  $100^\circ$ . Spezifisches Gewicht des Eisens von  $0^\circ$  0,9167; des Wassers von  $0^\circ$  0,999 87; des Wasserdampfes von  $0^\circ$  (hypothetisch) 0,000 804, alle diese Zahlen bezogen auf Wasser von  $4^\circ = 1$ . Auf Luft  $= 1$  bezogen, sind die Dichten von Eis von  $0^\circ$ : 708,9, von Wasser von  $0^\circ$ : 773,2, von Wasserdampf von  $0^\circ$ : (hypothetisch) 0,6218. Auf Wasserstoff  $= 1$  bezogen, hat Eis von  $0^\circ$  das spezifische Gewicht 10 190, Wasser von  $0^\circ$  11 110 und Wasserdampf von  $0^\circ$  (hypothetisch) 8,94. Absolutes Gewicht: 1 Liter Wasserdampf wiegt bei  $0^\circ$  und 760 mm Druck (hypothetisch) 0,804 g; bei  $100^\circ$  wiegt der Wasserdampf unter Normaldruck 0,590 g. Prozentische Zusammensetzung des Wassers: Sauerstoff 88,81 Prozent, Wasserstoff 11,19 Prozent; Zusammensetzung nach dem Volumen: 1 Vol.  $\text{O}_2$  und 2,0024 Vol.  $\text{H}_2$ .

Vorkommen.

Das Wasser ist auf der Erde sehr verbreitet und zwar in allen drei Aggregatzuständen. In festem Zustande bedeckt es die Polarländer und alle hohen Berggipfel in Gestalt von Schnee, der Firnfelder bildet, und von Eis, welches in Form von Gletschern langsam thalwärts oder meerwärts fließt. Tropfbar flüssiges Wasser findet sich überall mehr oder weniger tief unter der Erde als Grundwasser, tritt als Quellwasser, Flusswasser, Seewasser an der Erdoberfläche zu Tage und ist in der Gestalt von Wolken, Nebel, Regentropfen in der Luft suspendiert. Die atmosphärischen Niederschläge bringen Wasser auch in fester Form als Schnee, Hagel, Reif; außerdem ist das Wasser in gasförmiger Gestalt als unsichtbarer Wasserdampf (vergl. S. 25) ein nie fehlender Bestandteil der atmosphärischen Luft. Die Luft ist im Durchschnitt zu  $\frac{2}{3}$  mit Wasserdampf gesättigt, d. h. sie enthält  $\frac{2}{3}$  von derjenigen Wassermenge, welche sie zu lösen vermag, und nimmt daher, wenn man sie mit Wasser schüttelt, nur noch halb so viel Wasser auf, als sie bereits enthielt. Ferner ist der Erdboden, soweit er vegetationsfähig ist, meist mit Wasser durchtränkt, und alle tierischen und pflanzlichen Organismen sind mit Wasser imbibiert. Chemisch gebundenes Wasser ist das Krystallwasser und das Hydratwasser der Mineralien.

Bildung.

Das Wasser bildet sich bei der Verbindung des Wasserstoffs und aller wasserstoffhaltigen Körper mit Sauerstoff und ist daher ein Verbrennungsprodukt aller organischen Substanzen, wird auch beim Atmungsprozess der Tiere gebildet. Es ist zur Wasserbildung nicht nötig, dem Wasserstoff freien Sauerstoff zuzuführen; auch wenn man Wasserstoff über reduzierbare Sauerstoffverbindungen (Metalloxyde) leitet, entsteht Wasser, z. B. aus Eisenoxyd und Wasserstoffgas:



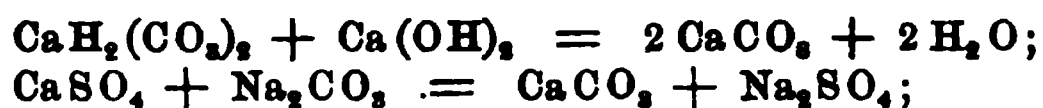
Gewinnung.

Wo das Wasser nicht in genügender Menge oder nicht in guter Beschaffenheit zu Tage tritt, schöpft man Grundwasser aus Brunnen. Falls die Brunnenbohrung undurchlässige Schichten durchschneidet und dann wasserführende Schichten erreicht, steigt mitunter das unter hohem hydrostatischen Druck stehende Grundwasser ohne Anwendung von Pumpen im Bohrloche hoch und tritt direkt springbrunnenartig zu Tage (artesischer Brunnen). In Wüstenregionen gewinnt man das

Artesische  
Brunnen  
und Keriz.

Wasser bergmännisch aus den fast alle Wüsten durchschneidenden oder an die Wüste angrenzenden Bergketten. Die Stollen, welche man zu diesem Zwecke in den Berg hineintreibt und in der wasserführenden Schicht in ansteigender Richtung fortführt, heißen im Orient Keriz; von der Anlage und Pflege solcher Wasserwerke ist die üppige Oasenvegetation und damit die wirtschaftliche Existenz großer Landstriche wesentlich abhängig.

Das Meerwasser sowie das Wasser der Salzsteppen ist wegen seines salzigen und bitteren Geschmackes zum Genuß untauglich und wird daher der Destillation unterworfen. Man erhitzt das Wasser zum Sieden und verdichtet den entweichenden Wasserdampf; so gelingt die Versorgung von Schiffen und selbst von größeren Städten (z. B. Baku, Krasnowodsk) mit Süßwasser. Für feinere chemische Zwecke muß auch das Fluß- und Brunnenwasser der Destillation unterworfen werden, wobei die in solchem Wasser aufgelösten Kalksalze sowie alle andern nichtflüchtigen Körper zurückbleiben. Für technische Zwecke genügt es meist, aus dem „harten“ Wasser (S. 134) das Calciumdikarbonat und das Calciumsulfat zu entfernen. Dies geschieht durch Kalkmilch und Soda:



durch diese Reagentien wird auch die Magnesia (Bittererde) fast vollständig aus dem Wasser abgeschieden, welches nach dem Filtriren nun ein „weiches“, zur Kesselspeisung geeignetes Wasser ist. Auch durch einen Zusatz von Borax kann man die genannten Verunreinigungen des Wassers ausfällen und ein zum Waschen geeignetes weiches Wasser gewinnen. Das destillierte Wasser ist noch nicht absolut reines Wasser; wenn auch die im Wasser enthaltenen Salze und überhaupt alle nichtflüchtigen Verunreinigungen bei der Destillation zurückbleiben, so gehen doch Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Kohlensäure, Sauerstoff und etwas Stickstoff gasförmig mit den Wasserdämpfen über und lösen sich bei der Abkühlung wieder in dem verdichteten Wasser; auch organische Körper gehen mit in das Destillat. Destilliertes Wasser, welches in größeren maschinellen Einrichtungen gewonnen ist (Kondenswasser), enthält außerdem stets mehr oder weniger Maschinenöl beigemischt. Für genaue Untersuchungen muß das Wasser daher unter ganz besonderen Vorsichtsmaßregeln destilliert werden. Man setzt zu diesem Zwecke dem Wasser beim Destilliren etwas Kalilauge und übermangansaures Kalium zu und gewinnt so ein von Kohlensäure, von Schwefelwasserstoff und von organischen Substanzen ganz freies Destillat, welchem Spuren von Ammoniak durch nochmalige Destillation mit etwas Schwefelsäure oder Kaliumdisulfat entzogen werden. Übt man dabei die Vorsicht, die ersten, an Gasen reichen Tropfen für sich aufzufangen, so erhält man dann ein recht reines Wasser, welches freilich an der Luft sofort Sauerstoffgas sowie Spuren von Stickstoff

Darstellung  
destillierten  
Wassers.

Darstellung  
chemisch  
reinen Was-  
sers.

und Kohlensäure aufnimmt. Diese Gase können aber durch Auskochen wieder entfernt werden. Für Kühlröhren, in denen das reine Wasser kondensiert werden soll, eignet sich als Material Zinn, Silber und Platin. Glas ist unzulässig, da es in Wasser löslich ist und dieses daher sofort verunreinigt. Glasflaschen, in denen reines Wasser aufbewahrt werden soll, werden vorher durch strömenden Wasserdampf gereinigt, wodurch das Glas eine in Wasser fast ganz unlösliche kieselsäurereiche Oberflächenschicht erhält. Eine gute Methode zur völligen Reinigung ölfreien destillierten Wassers besteht auch darin, daß man es teilweise gefrieren läßt, den die Verunreinigungen enthaltenden flüssig gebliebenen Teil abgießt und mit dem durch Auftauen der Eiskrystalle erhaltenen reineren Wasser dasselbe Verfahren mehrmals wiederholt.

Eigen-  
schaften des  
Wassers.

Das Wasser bildet oberhalb  $0^{\circ}$  und unterhalb  $100^{\circ}$  eine farblose <sup>1)</sup>, geruchlose und geschmacklose Flüssigkeit, die unter 760 mm Druck bei  $100^{\circ}$  siedet. Auf einem Berge von 1000 m Höhe siedet das Wasser schon bei etwa  $98^{\circ}$ ; auf dem Montblanc bei einem mittleren Luftdruck von 423,7 mm bei  $84,4^{\circ}$ . Dies liegt daran, daß die Tension oder Dampfspannung des Wassers bei  $84,4^{\circ}$  gerade 423,7 mm beträgt, also zwar nicht in der Ebene, wohl aber in Montblanc-Höhe bereits den Luftdruck zu überwinden vermag. Schließen wir dagegen das Wasser in einen Dampfkessel ein, so siedet es, je nach dem in der Dampfmaschine zu überwindenden Druck, erst bei höheren Temperaturen als bei  $100^{\circ}$ . Beträgt z. B. der Druck 5 Atmosphären, d. h. ist er fünfmal so groß als der gewöhnliche Atmosphärendruck (also = 3800 mm Quecksilber, oder 4 Atmosphären Überdruck), so ist die Temperatur des Wassers  $152^{\circ}$ . Der Druck, den ein solcher Dampf auf einen beweglichen Kolben ausübt, läßt sich nun aus dem Gewichte der ent-

*Dampfdruck des Wassers für Temperaturen von  $-20^{\circ}$  bis  $+200^{\circ}$ ,  
in Millimetern Quecksilber.*

Temperatur	Tension	Temperatur	Tension
$-20^{\circ}$	0,9 mm	$+70^{\circ}$	233,3 mm
$-10^{\circ}$	2,1 "	$+90^{\circ}$	525,4 "
$\pm 0^{\circ}$	4,6 "	$+100^{\circ}$	760,0 "
$+10^{\circ}$	9,1 "	$+105^{\circ}$	906,4 "
$+15^{\circ}$	12,7 "	$+110^{\circ}$	1075,4 "
$+20^{\circ}$	17,4 "	$+115^{\circ}$	1269,4 "
$+25^{\circ}$	23,5 "	$+120^{\circ}$	1491,3 "
$+30^{\circ}$	31,5 "	$+150^{\circ}$	3581 "
$+50^{\circ}$	92,0 "	$+200^{\circ}$	11689 "

<sup>1)</sup> In dicken Schichten hat das Wasser eine blaue Farbe, welche bei Anwesenheit geringer Spuren von Eisenhydroxyd oder von organischen Substanzen in Grün übergeht. Wasser, welches erheblichere Mengen solcher Stoffe enthält, erscheint in großen Massen betrachtet braun.

sprechenden Quecksilbersäule leicht berechnen. Für Dampf von 5 Atmosphären (also bei 152°) und einen Cylinder vom Querschnitt 100 qcm beträgt er z. B. 517 kg. Für andere Temperaturen lassen sich die entsprechenden Zahlen leicht aus vorstehender Tabelle berechnen; eine genauere Tabelle über die Tension des Wasserdampfes bei 0 bis 25° gaben wir schon auf S. 67.

Die folgende ähnliche Tabelle ist nach Atmosphärendrucken geordnet.

*Temperaturen des Wassers bei einem Drucke von  
1 bis 20 Atmosphären.*

Druck in Atmosphären	Temperatur	Druck in Atmosphären	Temperatur
1	100,0°	4	144,0°
1½	111,7°	6	159,2°
2	120,6°	8	170,8°
2½	127,8°	10	180,3°
3	133,9°	20	213,0°

In ähnlicher Weise steigen die Drucke beim weiteren Erhitzen, bis die kritische Temperatur oder die absolute Siedetemperatur (S. 24) erreicht wird, welche nach Dewar für Wasser bei 370° liegt; dabei steigt der Druck auf 196 Atmosphären (kritischer Druck).

Fig. 50.

Erhitzt man frei strömenden, unter einfachem Atmosphärendruck stehenden Dampf auf höhere Temperaturen, so erhält man trockenen oder überhitzten Wasserdampf. Der überhitzte Wasserdampf hat die Eigentümlichkeit, sich beim Austritt in die Luft nicht sofort zu sichtbaren grauen Wolken zu condensiren, weil er sich infolge seiner hohen Temperatur erst in der Luft verteilt und dann klar auflöst. Daher ist ein solcher Dampfstrahl unsichtbar, übt aber infolge seines hohen Wärmeinhaltes sehr starke Wirkungen aus und wird in Labora-

Überhitzter  
Dampf.

*Überhitzen von Wasserdampf.*

torium und Technik häufig angewendet. Einen zweckmäßigen Apparat zur Herstellung überhitzten Wasserdampfes im kleinen Maßstabe zeigt Fig. 50. Dafs der bei A dem erhitzten, spiralig gewundenen Kupferrohr entströmende Dampf eine hohe Temperatur (gegen 300°)

besitzt, erkennt man am einfachsten, indem man ein Stück Papier in den Dampfstrahl hineinhält, welches dadurch zum Verkohlen gebracht wird.

Die latente Wärme des Dampfes beträgt 540,4 Kalorien, d. h. um 1 kg Wasser von 100° in 1 kg Dampf von 100° zu verwandeln, bedarf es einer Wärmemenge, welche genügt, um 540,4 kg Wasser von 0° auf 1° zu erwärmen, oder um etwa 5,4 kg eiskaltes Wasser bis zum Sieden zu erhitzen. Da jede Wärmeeinheit einer Arbeitseinheit von 424 Kilogramm Metern entspricht, so ist ersichtlich, wie große Energiemengen in der Dampfmaschine verloren gehen und wie gering dem entsprechend notwendigerweise der Nutzeffekt, namentlich bei einer Niederdruckdampfmaschine, sein muß. Die hohe latente Wärme des Wasserdampfes, die bei der Dampfmaschine diese großen Verluste verursacht, wird aber andererseits vielfach zu praktischen Zwecken angewendet. Sollen z. B. 1000 kg Wasser von 20 auf 50° erwärmt werden, wozu 30 000 Wärmeeinheiten erforderlich sind, so genügt es, in diese große Wassermenge 52 kg Wasserdampf von 100° einzuleiten.

Ausdehnung des flüssigen Wassers.

Erwärmt man einen Liter Wasser von 0° bis 100°, so beträgt das Volumen des heißen Wassers nach den Bestimmungen von Thiesen, Scheel und Sell 1,043 272 Liter. Die Ausdehnung ist in der Nähe des Gefrierpunktes keine regelmäßige, das Wasser nimmt vielmehr beim Erwärmen von 0° bis 4° sogar an Volumen ab, erreicht bei dieser Temperatur seine höchste Dichte und dehnt sich erst beim weiteren Erwärmen wieder aus. In der Nähe des Siedepunktes ist die Ausdehnung dagegen gleichmäßig und läßt sich durch die Formel

$$0,043\,272 + 0,000\,798\,(t - 100)$$

ausdrücken.

Specifisches Gewicht des Wassers bei verschiedenen Temperaturen.

Temperatur	Volumen	Specifisches Gewicht	Temperatur	Volumen	Specifisches Gewicht
0°	1,000 22	0,999 87	24°	1,002 71	0,997 30
2°	1,000 03	0,999 97	26°	1,003 21	0,996 80
4°	1,000 00	1,000 00	28°	1,003 74	0,996 27
6°	1,000 03	0,999 97	30°	1,004 33	0,995 69
8°	1,000 12	0,999 88	40°	1,007 73	0,992 33
10°	1,000 27	0,999 73	50°	1,012 05	0,988 09
12°	1,000 47	0,999 53	60°	1,016 98	0,983 30
14°	1,000 71	0,999 29	70°	1,022 55	0,977 95
16°	1,000 02	0,998 98	80°	1,028 85	0,971 96
18°	1,000 39	0,998 61	90°	1,035 66	0,965 57
20°	1,000 79	0,998 21	100°	1,043 15	0,958 63
22°	1,002 22	0,997 78			



Während 1 cbm Wasser bei 0° 999,87 kg, bei 4° 1000,0 kg und bei 100° 958,6 kg wiegt, ist das Gewicht des gleichen Volumens Wasserdampf von 100° bei Normaldruck nur 0,59 kg; der Wasserdampf nimmt also einen fast 1700 mal größeren Raum ein als das tropfbar flüssige Wasser. Auch beim Übergange des Wassers in den festen Zustand findet eine erhebliche Ausdehnung statt; während 1 ccm Wasser von 0° 0,999 87 g wiegt, beträgt das Gewicht des gleichen Volumens Eis bei der nämlichen Temperatur nach der Bestimmung von Bunsen nur 0,916 74 g, so daß also aus etwa 92 ccm Wasser 100 ccm Eis entstehen. Diese bedeutende Ausdehnung beim Gefrieren des Wassers ist von außerordentlicher Wichtigkeit für viele Naturerscheinungen. Auf ihr beruht nicht nur das Zerspringen wassergefüllter Gefäße bei Winterkälte, sondern auch ein wesentlicher Teil der Korrosions- und Verwitterungserscheinungen aller Gesteine, da jeder noch so feine Spalt, in den Wasser eindringen kann, sich alljährlich durch die beim Gefrieren des Wassers stattfindende Ausdehnung erweitert. Eine weitere Folge der geschilderten Verhältnisse ist die wichtige Thatsache, dass stehende tiefe Gewässer nicht bis auf den Grund durchfrieren, sondern, nachdem das Wasser bei 4° seine größte Dichte erreicht hat, sich nur oberflächlich weiter abkühlen und sich mit einer schützenden Eisdecke überziehen, welche infolge ihres niedrigen specifischen Gewichtes nicht nur auf dem Wasser schwimmt, sondern auch noch erhebliche Lasten zu tragen vermag. Beim Abkühlen auf Temperaturen unter 0° zieht sich das Eis zusammen, und zwar stärker als andere feste Körper: sein linearer Ausdehnungskoeffizient beträgt 0,000 037 5. Trotz dieser verhältnismäßig starken Kontraktion erreicht das Eis aber auch bei niedrigsten Temperaturen nie das specifische Gewicht Eins.

Specifisches  
Gewicht des  
Dampfes

und des  
Eises.

Wie der Siedepunkt des Wassers, so ist auch sein Schmelzpunkt vom Drucke abhängig, wenngleich die durch mäßige Drucke veranlaßten Schmelzpunktveränderungen nur sehr geringe sind. Bei einem Drucke von 13 000 Atmosphären schmilzt Eis nach Mousson erst bei —18°. Die Erscheinungen der Regelation, der Gletscherbildung und Gletscherbewegung sind Folgen dieser Veränderlichkeit des Schmelzpunktes des Eises, welche auch das Gleiten auf dem Eise (Schlitten- und Schlittschuhfahrt) ermöglicht. Der Erstarrungspunkt des Wassers fällt mit dem Schmelzpunkte des Eises nur dann zusammen; wenn man durch lebhafte Bewegung des abgekühlten Wassers eine Unterkühlung verhindert. Wenn man dagegen durch Auskochen von Luft befreites reines Wasser sehr allmählich abkühlt und dabei der vollkommensten Ruhe überläßt, so kann man seine Temperatur bis auf etwa 20° unter Null erniedrigen, ohne daß es gefriert. Die geringste Erschütterung bewirkt dann aber augenblicklich Eisbildung, wobei durch die Krystallisationswärme die Temperatur des entstehenden Eis- und Wassergemisches sofort auf 0° steigt. Da die latente Wärme oder Krystallisationswärme des Wassers 79 Kalorien beträgt, so besteht der

Der  
Schmelz-  
punkt des  
Eises sinkt  
mit steigen-  
dem Drucke.



nun erhaltene Krystallbrei kaum zu einem Viertel aus Eis, zu reichlich drei Vierteln aber aus Wasser von  $0^{\circ}$ .

Die Eiskry-  
stalle ge-  
hören dem  
hexago-  
nalen  
System an.

Das Wasser krystallisirt im hexagonalen System, aber gut ausgebildete Krystalle sind schwer zu erhalten. Bereits an den unvollkommensten Krystallgerippen, wie sie uns in den Schneeflocken vorliegen (siehe Figur 51 und 52), fällt jedoch die stete Wiederkehr der Winkel von  $60^{\circ}$  und von  $120^{\circ}$  sofort in das Auge.

Das Wasser  
ist ein all-  
gemeines  
Auflösungs-  
mittel.

Das Wasser ist ein sehr allgemeines Auflösungsmittel für die verschiedensten starren Körper. Die Mengen der Körper, die sich auflösen, sind abhängig von der Temperatur, bei der die Auflösung stattfindet. In der Wärme löst sich in der Regel mehr auf als in der Kälte. Eine Lösung, die in der Wärme gesättigt ist, d. h. bei dieser Temperatur nichts weiter mehr aufzunehmen vermag, setzt dann beim

Fig. 51.

Fig. 52.

#### Schneekrystalle.

Erkalten einen Teil des gelösten Körpers wieder ab, da sie in der erniedrigten Temperatur nicht die ganze Masse mehr aufgelöst erhalten kann, und heißt dann eine kalt gesättigte Lösung.

Übersättigte  
Lösungen.

Mitunter gelingt es, eine in der Wärme gesättigte Lösung abzukühlen, ohne daß eine Ausscheidung stattfindet. Die Flüssigkeit befindet sich dann in dem labilen Zustande einer übersättigten Lösung. Beim Schütteln, Reiben mit einem Glasstabe oder Impfen mit einem Krystall des gelösten Körpers scheidet sich aus einer solchen übersättigten Lösung plötzlich eine große Menge fester Substanz ab, wobei nicht selten erhebliche Wärmemengen frei werden.

Zerfließ-  
liche und  
verwittern-  
de Sub-  
stanzen.

Manche Substanzen sind in Wasser so löslich, daß sie sogar der Luft den Wasserdampf entziehen, um sich darin aufzulösen. Solche Substanzen zerfließen an der Luft. Andere, meist gut krystallisierende Körper dagegen, die Wasser enthalten, geben dieses, wenn die

Luft nicht mit Feuchtigkeit gesättigt ist, an letztere ab und zerfallen dabei zu Pulver. Solche Stoffe nennt man verwitternde.

Auch Gase sind in Wasser löslich; sie werden vom Wasser absorbiert. Die Löslichkeit der Gase ist aber nicht nur von der Temperatur, sondern auch vom Drucke abhängig. Die Löslichkeit eines Gases in Wasser ist um so bedeutender, je niedriger die Temperatur des Wassers, und je größer der von dem nicht absorbierten Gase auf die Lösung ausgeübte Druck ist.

Das auf der Erde vorkommende Wasser, als Quell-, Fluß- und Grundwasser, ist kein reines, sondern enthält mehr oder weniger feste Substanzen und außerdem eine Luftart, die wir später unter dem Namen Kohlendioxyd näher kennen lernen werden, aufgelöst. Außerdem enthält es auch noch eine gewisse Menge atmosphärischer Luft. Diese fremden Substanzen nimmt es aus den Erdschichten auf, durch die es sickert, über welche es strömt, oder über welchen es sich sammelt, indem es dieselben als sehr allgemeines Lösungsmittel mehr oder weniger auflöst. Die im Wasser aufgelösten fremden Stoffe sind zum Teil anorganische Salze, zum Teil organische Stoffe. Ein größerer Gehalt an gewissen Salzen, namentlich Calciumsalzen, macht das Wasser hart. Besonders reich an aufgelösten Salzen ist das Meerwasser, und diesen verdankt dasselbe auch seinen salzig-bitteren Geschmack. Die Temperatur des gewöhnlichen Quell- und Flußwassers ist unter einerlei Klima eine ziemlich gleichmäßige, doch giebt es auch sogenannte heiße Quellen oder Thermen, deren Temperatur  $+ 70$  bis  $+ 90^{\circ}$  und mehr beträgt (Karlsbader, Aachener Quellen, Geysir auf Island).

Verunreinigungen des auf der Erde vorkommenden tropfbarflüssigen Wassers.

Luftgehalt desselben.

Temperatur der Quellen.

Thermen.

Mineralwässer sind Quellwässer, denen man wegen ihrer Temperatur, oder gewisser in ihnen enthaltener Stoffe wegen, heilkräftige Wirkungen zuschreibt. Je nach ihrem vorherrschenden Gehalte an gewissen Stoffen erhalten die Mineralquellen verschiedene Namen, wie Schwefelquellen, Solen, Säuerlinge, Eisenquellen u. s. w.

Mineralwasser.

Von der Thatsache, daß gewöhnliches Wasser kein reines ist, sondern fremde Stoffe aufgelöst enthält, kann man sich sehr leicht überzeugen, indem man in einer Platinschale Wasser verdunstet. Es bleibt nach dem Verdunsten des Wassers ein mehr oder minder beträchtlicher Rückstand. Solche Rückstände werden in der Technik häufig als Kesselstein lästig, während reines Wasser sich ohne den geringsten Rückstand verflüchtigt. Bis zur zweiten Hälfte des achtzehnten Jahrhunderts war freilich die Ansicht herrschend, daß auch destillirtes Wasser beim Verdunsten einen erdigen Rückstand hinterlasse und daß sich Wasser, wenn auch nur sehr allmählich, durch Kochen in Erde verwandeln lasse. Erst Scheele bewies klar, daß dieser „erdige Rückstand“ nichts anderes als ein „*liquor silicum*“, d. h. Wasserglas war, entstanden durch Lösung des Glasgefäßes im Wasser. Natürlich wird beim längeren Kochen von Wasser in einem

Glasgefäße das Gefäß um so viel leichter, als das Gewicht des „erdigen Rückstandes“ beträgt.

Härte des  
Wassers.

Für den praktischen Gebrauch unterscheidet man hartes und weiches Wasser. Jedes reine Wasser ist weich, d. h. es erzeugt beim Waschen ein weiches Gefühl auf der Haut und wird bei Kochhitze von Körnerfrüchten, Hülsenfrüchten und anderen Pflanzenteilen so leicht aufgenommen, daß die harten Früchte dabei stark anschwellen und weich werden. In geringerem Grade besitzt diese Eigenschaften ein Wasser, welches Kalksalze gelöst enthält; ein solches Wasser wird daran erkannt, daß es auf Zusatz von wenig Seifenlösung nicht sofort eine schäumende Flüssigkeit bildet, sondern daß erhebliche Mengen von Seife zunächst in Form eines unlöslichen Gerinnsels (fettsaurer Kalk) niedergeschlagen werden und erst auf weiteren Seifenzusatz Schäumen eintritt. Die Reinigung solches harten Wassers, welches an sich sowohl zum Waschen als auch zur Speisung von Dampfkesseln untauglich ist, ist bereits auf Seite 127 beschrieben worden.

Regen- und  
Schnee-  
wasser.

Das Regenwasser und das Schneewasser ist zwar ein sehr weiches, kalkfreies, aber deswegen doch noch nicht ganz reines Wasser. Regenwasser führt viele in der Luft in Spuren enthaltene Substanzen entweder gelöst oder als Staub mit herab und enthält immer kleine Mengen von Ammoniumnitrit.

Feuchte  
Leiter.

Wässrige Lösungen zeigen häufig Eigenschaften, welche weder dem reinen Wasser noch der gelösten Substanz zukommen. Namentlich beobachtet man bei vielen Lösungen die Fähigkeit, den elektrischen Strom zu leiten. Da diejenigen Substanzen, welche die größte Leitfähigkeit für Elektrizität aufweisen, nämlich die Metalle, aus einatomigen Molekülen bestehen, so liegt es nahe, auch in diesen wässrigen Lösungen (feuchten Leitern) freie Atome oder Ionen anzunehmen, welche sich je nach ihrer Natur mit positiver oder negativer Elektrizität beladen und durch ihre Wanderung nach den Polen (Elektroden) den Transport der Elektrizität vermitteln (S. 38).

Leitfähig-  
keit des  
Wassers.

Absolut reines Wasser leitet den elektrischen Strom nicht, aber schon außerordentlich geringe Beimengungen ändern diese Eigenschaft in auffallend starkem Grade. Man hat daher in der Bestimmung des Leitvermögens eine ausgezeichnete Methode, um die Reinheit eines Wassers zu prüfen, da der außerordentlich hohe Widerstand, den das Wasser dem galvanischen Strome entgegenstellt, durch die minimalsten Verunreinigungen bereits bedeutend abnimmt. Das so leitend gemachte Wasser wird durch den elektrischen Strom zersetzt, an der Kathode scheidet sich Wasserstoff, an der Anode Sauerstoff ab.

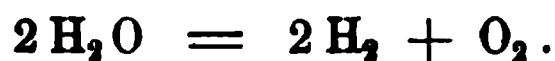
Zersetzung  
des Wassers  
durch Hitze.

Überhitzter Wasserdampf (S. 129) ist bei sehr hohen Temperaturen nicht beständig, sondern zerfällt in seine Elemente. Dieser Zerfall, oder, wie man sich in solchen Fällen ausdrückt, die Dissociation des Wassers, beginnt ungefähr bei Silberschmelzhitze ( $954^{\circ}$ ) bemerkbar zu werden, ist bei  $1100$  bis  $1200^{\circ}$  kräftig und wird nach Deville voll-

ständig, wenn man die Temperatur über  $2500^{\circ}$  steigert. Dieser Umstand ist sehr wichtig für die chemischen Vorgänge in der Knallgasflamme. Die Umsetzung zwischen Wasserstoffgas und Sauerstoffgas ist eine umkehrbare Reaktion, neben der Zersetzung des Wasserstoffmoleküls und des Sauerstoffmoleküls, die durch die Gleichung



geschildert wird, findet auch eine Zersetzung des durch Vereinigung der Wasserstoff- und Sauerstoffatome gebildeten Wassers statt, wobei sich die freiwerdenden Atome wieder zu Wasserstoffgasmolekülen und Sauerstoffgasmolekülen vereinigen:



Da die Tendenz zu der letzteren Umsetzung mit steigender Temperatur immer zunimmt, so kann die Temperatur der Knallgasflamme einen bestimmten Wert nicht übersteigen und ihr pyrometrischer Effekt bleibt daher ein relativ niedriger, wenn man die Temperaturen des Hochofens oder gar des elektrischen Ofens zur Vergleichung heranzieht.

Wäre die Umsetzung zwischen Wasserstoff und Sauerstoff keine umkehrbare Reaktion, so müßte nach der Verbrennungswärme des Wasserstoffs (S. 109) und der spezifischen Wärme des Wasserdampfes (letztere beträgt 0,36 für konstantes Volumen und 0,475 für konstanten Druck) die Temperatur der Knallgasflamme etwa  $10\,000^{\circ}$  betragen; zieht man dagegen die eben erörterten Verhältnisse in Betracht, so sieht man sofort ein, daß sie in Wirklichkeit  $2500^{\circ}$  niemals wird erreichen können. Von verschiedenen Beobachtern sind über die Temperatur der Knallgasflamme recht verschiedene Angaben gemacht worden, die aber dieser Folgerung keineswegs widersprechen, sondern alle unter  $2400^{\circ}$  bleiben; als Mittel wird man  $2000^{\circ}$  annehmen dürfen.

Da der bei Weißglut dissocierte Wasserdampf sich bei Gelbglut oder Rotglut sofort wieder rückbildet, so läßt sich die Dissociation ohne weiteres nur durch die Volumzunahme des überhitzten Dampfes zeigen. Ist die Dissociation vollständig, so entstehen aus 2 Litern Wasserdampf 3 Liter Knallgas, die anomale Ausdehnung ist also eine sehr erhebliche. Da Wasserstoffgas durch Thonröhren und durch Platinröhren viel schneller diffundiert als Sauerstoffgas, so läßt sich das aus überhitztem Wasserdampf entstandene Gasgemisch auch auf mechanischem Wege trennen, ehe die Wiedervereinigung stattfindet. Noch einfacher läßt sich Knallgas aus Wasser erhalten, indem man eine kleine Kugel geschmolzenen Platins in das Wasser fallen läßt. Die weißglühende Metallkugel umgibt sich dann mit einer heißen Gashülle und das durch Dissociation entstandene Knallgas kühlt sich im Wasser zu schnell ab, als daß es sofort wieder verbrennen könnte; man kann daher das an einem erbsengroßen Platintropfen entwickelte Knallgas direkt in einem im Wasser umgestülpten Reagirröhrchen auffangen. Dieser von Grove angegebene Versuch ist in mancher Hinsicht wichtig für die Technik; er illustriert die Thatsache,

Wesen umkehrbarer Prozesse.

Temperatur der Knallgasflamme.

Bildung von Knallgas aus überhitztem Wasserdampf.

dafs sich z. B. weiflaglühende Eisenmassen nicht in kaltes Wasser eingiefen lassen, ohne dafs gewaltige und verheerende Explosionen eintreten.

Chemische  
Zer-  
setzungen  
des Wassers.

Aufser durch den elektrischen Strom und durch hohe Temperatur wird das Wasser auch durch Metalle zersetzt, welche sich seines Sauerstoffs bemächtigen (S. 43, 106). Umgekehrt verbindet sich das Fluor- gas, wenn man es in Wasser einleitet, sofort mit dem Wasserstoff zu Flußsäure, indem Sauerstoff (und Ozon) frei wird (S. 100).

### Chemische Technik und Experimente.

Destillation  
des Wassers  
im Grofsen.

Die Darstellung reinen Wassers durch Destillation im Grofsen wird mittels verschiedener Apparate bewerkstelligt, von denen Figur 53 eine der älteren Konstruktionen versinnlicht.

Das Destillationsgefäfs ist eine grofse kupferne Blase *B*, welche in einen aus Backsteinen aufgemauerten Ofen eingefügt ist. An die Blase

#### *Destillation von Wasser.*

schliefst sich der sogenannte Helm *A* an, der bei *C* an das kupferne Kühlrohr *D* anschliefst. Letzteres ist in Schlangenwindungen durch eine mit kaltem Wasser gefüllte Kühltonne geführt. Die durch das Schlangenrohr streichenden Dämpfe werden daselbst abgekühlt, verdichtet, und fliefsen aus der Mündung als destillirtes Wasser in das darunter gestellte Gefäfs *O*. Destillirblase, Helm und Schlangenrohr müssen inwendig gut verzinkt sein.

Eine vollkommenere Ausnutzung des Heizmaterials wird durch die Anwendung von Röhrenkesseln erzielt. Diese Dampfkessel werden für einen Druck von 5 bis 15 Atmosphären konstruirt und das Wasser dem entsprechend darin auf Temperaturen von etwa 150 bis 200° erhitzt. Für Laboratorien, in welchen gespannter Dampf nicht zur Verfügung steht, oder in denen der Dampfkessel nicht alle Tage geheizt wird, empfiehlt sich der von E. und H. Erdmann konstruirte, in nebenstehender Fig. 54 abgebildete Dampfkessel für Gasfeuerung, mit welchem man selbst bei Speisung mit ganz kaltem Wasser innerhalb 15 Minuten Dampf von 1 bis 2 Atmosphären Überdruck erhält, der für präparative Zwecke weiterer Reinigung nicht bedarf.

Die in der Laboratoriumspraxis vielfach verwendeten Wasserbäder dienen namentlich dazu, Flüssigkeiten, welche nichtflüchtige Stoffe aufgelöst

Fig. 55.

Fig. 54.

halten von Wasser nicht beunruhigt, da sie sich selbstthätig ständig bis zu einem bestimmten Niveau mit Wasser gefüllt erhalten. Figur 56 (a. f. S.) zeigt die zweckmäßigste Einrichtung eines solchen konstanten Wasserbades. Das kleine cylindrische Bassin B wird durch die Mariottesche Flasche M ständig mit destillirtem Wasser versorgt. Durch Verschieben des Glasrohres g läßt sich der Apparat leicht so reguliren, daß nur der wenige Kubikcentimeter fassende

*Dampfkessel für Gasfeuerung. (Höhe ohne Brenner und Schornstein  $\frac{1}{4}$  m, Durchmesser im Lichten 300 mm, außen etwa 400 mm.) P Speisepumpe, M Manometer, V Sicherheitsventil, H H Dampfausströmungskähne, G Gasbrenner, E Einströmungsöffnung für Gas.*

Konstante  
Wasser-  
bäder.

Teil *B* stets mit Wasser gefüllt ist, da nach den Gesetzen des hydrostatischen Druckes der Wasserstand in *B* sich stets in demselben Niveau mit

*Konstantes Wasserbad mit Mariottescher Flasche.*

dem Endpunkte *p* des Glasrohres *g* befinden muß. Das kleine cylindrische Bassin *B* ist aber nur der unterste Teil eines größeren, konisch geformten Wasser- oder richtiger Dampfbades aus Kupfer, welches auf dem eisernen Dreifuß *D* ruht und mit den Porzellanringen *R* zugedeckt werden kann. Ein sehr kleiner Bunsenbrenner (Reischauers mikrochemischer Brenner) *b* dient zur Erhitzung. Durch eine

Fig. 58.

Fig. 57.

*Einfacher Apparat zur elektrolytischen Wasserzersetzung.*

*Wasserzersetzung im Buffschen Apparat.*

einzig grössere Mariottesche Flasche kann natürlich eine beliebig grosse Anzahl von Wasserbädern mit destillirtem Wasser versorgt werden.

Die elektrolytische Zersetzung des Wassers zeigt der von Buff angegebene Apparat, Figur 58. Der Glaszylinder *A* ist mittels einer übergreifenden Metallfassung geschlossen, in der sich fünf Öffnungen befinden. Durch die Öffnungen *cc* gehen die Hälse der sich stark verjüngenden Glasglocken *ab*, die durch die Hähne *dd* geschlossen werden. Durch die Mündungen *ee* sind Glasröhren eingesetzt, die die Poldrähte *hh* aufnehmen, welche in die Platindrähte *ff* endigen. Der untere, gebogene Teil dieser Glasröhren enthält etwas Quecksilber. Durch die Öffnung *g* wird das zu zersetzende, mit Schwefelsäure stark angesäuerte Wasser eingefüllt. Wird der Strom geschlossen, so entwickelt sich an der Anode Sauerstoff, an der Kathode Wasserstoff, und zwar beträgt das Volumen des Wasserstoffs das Doppelte von dem des Sauerstoffs. Durch Öffnen der Hähne *dd* kann man die Gase austreten lassen und ihre Eigenschaften prüfen. Will man darauf verzichten, so genügt die durch Figur 57 erläuterte Anordnung.

### Wasserstoffsuperoxyd, $H_2O_2$ .

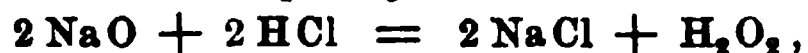
*Synonyma: Hydrogenium peroxydatum; Wasserstoffperoxyd; Eau oxygénée (franz.); Peroxidated hydrogen (engl.); Перекись Водорода (perekis wodoroda, russ.).*

Molekulargewicht  $H_2O_2 = 33,76$ . Siedepunkt  $69^\circ$  bei 26 mm Druck. Specif. Gewicht 1,50 (auf Wasser = 1 bezogen). Prozentische Zusammensetzung: 94,08 Proz. Sauerstoff, 5,92 Proz. Wasserstoff.

Wasserstoffsuperoxyd findet sich in sehr geringer Menge in der atmosphärischen Luft nach Gewittern und starken Schneefällen und entsteht bei vielen in Gegenwart von Wasser stattfindenden Oxydationsprozessen. Regen und Schnee scheinen nur selten frei von Wasserstoffsuperoxyd zu sein, sie enthalten davon 0,04 bis 1 mg im Liter. Der Gehalt an Wasserstoffsuperoxyd in Regenwasser ist um so grösser, je grösser die Tropfen sind; Platzregen pflegt verhältnismässig am meisten Wasserstoffsuperoxyd zu enthalten. Nach Wurster soll sich Wasserstoffsuperoxyd ganz allgemein bei der Lebensthätigkeit des pflanzlichen und tierischen Protoplasmas bilden, indessen kann dies noch nicht als sicher bewiesen betrachtet werden. Wasserstoffsuperoxyd entsteht in kleinen Mengen bei der Verbrennung von Wasserstoff, von Kohlenwasserstoffen, von Kohlenoxyd und von Cyan, namentlich wenn die Verbrennungsprodukte sofort mit kaltem Wasser in Berührung gebracht werden; bei der langsamen Oxydation von Palladiumwasserstoff, von Phosphor sowie von vielen Amalgamen. Da Ozon bei Gegenwart von Wasser leicht in Wasserstoffsuperoxyd übergeht (S. 99), so lässt sich das Wasserstoffsuperoxyd natürlich überall da nachweisen, wo bei Gegenwart von Wasser zur Bildung von Ozon Gelegenheit gegeben wird, also z. B. wenn Terpene mit Wasser und Luft in Berührung gebracht werden.

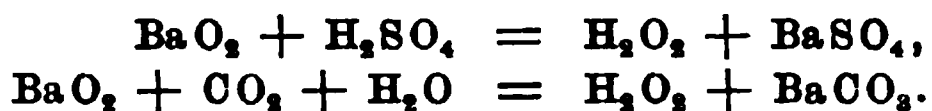
Vorkommen und Bildung.

Durch Eintragen von Natriumsuperoxyd in eiskalte verdünnte Mineral-säuren erhält man Wasserstoffsuperoxyd z. B. nach der Gleichung





aber das so gebildete Superoxyd ist schwer von gleichzeitig entstandenem Natriumsalz zu trennen. Zur Darstellung einer reinen wässerigen Lösung von Wasserstoffsuperoxyd trägt man Baryumsuperoxyd oder besser Baryumsuperoxydhydrat unter äußerer Kühlung mit Eis in kalte verdünnte Schwefelsäure oder in Wasser ein, durch welches ein Strom von Kohlendioxyd hindurchgeht. Die Umsetzung erfolgt nach den Gleichungen



Eine nach diesem Verfahren dargestellte, etwa 3prozentige Lösung von Wasserstoffsuperoxyd ist das käufliche technische Produkt. Auch eine 10prozentige Wasserstoffsuperoxydlösung ist neuerdings im Handel. Um daraus reines Wasserstoffsuperoxyd darzustellen, konzentriert man die Lösung, welche frei von alkalischen Substanzen sein muß und keine Spur von Schwermetallverbindungen oder von suspendierten festen Partikelchen enthalten darf, durch Abdampfen auf dem Wasserbade bei einer Temperatur von höchstens 75° auf etwa 50 Proz. und destilliert sie dann im luftverdünnten Raume bei einem Druck von 10 bis 70 mm, wobei zuerst fast nur Wasser, dann reines Wasserstoffsuperoxyd übergeht.

Ist die Lösung des Wasserstoffsuperoxyds unrein, so muß man sie mit Äther extrahieren, welcher das Superoxyd leicht aufnimmt. Die ätherische Lösung wird dann im Vakuum sorgfältig von Äther befreit, bevor man den Rückstand destilliert. Erhitzt man die ätherische Lösung des Wasserstoffsuperoxyds, so treten leicht Explosionen ein.

Eigen-  
schaften.

Reines Wasserstoffsuperoxyd ist eine dickflüssige, klare, farblose Flüssigkeit, welche nach Spring das spezifische Gewicht 1,4996 besitzt und unter einem Drucke von 26 mm bei 69° siedet. In dicken Schichten erscheint das Wasserstoffsuperoxyd blau, und zwar stärker blau als das Wasser, ebenso wie das Ozon eine intensivere Farbe hat als der Sauerstoff. Das reine Wasserstoffsuperoxyd läßt sich einige Zeit aufbewahren, zersetzt sich aber dann nach der Gleichung



Reines Was-  
serstoff-  
superoxyd  
ist explo-  
siv und  
leicht zer-  
setzlich.

Diese Zersetzung tritt besonders rasch, mitunter unter heftiger Explosion ein, wenn das Wasserstoffsuperoxyd nicht ganz rein ist, durch fein verteilte feste Substanzen, durch Erschütterungen oder gar durch unvorsichtiges Erhitzen zur Sauerstoffentwicklung veranlaßt wird. Da das Wasserstoffsuperoxyd organische Substanzen mit der größten Heftigkeit, häufig unter Entflammung oxydirt, so ist auch der in der Luft stets enthaltene Staub für das Präparat bereits verhängnisvoll. Schließt man es dagegen von der Luft völlig ab, indem man es in luftdicht verschlossene Flaschen bringt, so entwickelt sich durch das bei der Zersetzung des Superoxyds gebildete Sauerstoffgas ein sehr starker Druck, der heftige Explosionen veranlassen kann.

Die techni-  
sche Lösung  
von Wasser-  
stoffsupero-  
xyd ent-  
hält etwa  
3 Proz.

Aus allen diesen Gründen lassen sich die Eigenschaften des reinen, wasserfreien Wasserstoffsuperoxyds nur unter Innehaltung aufsergewöhnlicher Vorsichtsmafsregeln studiren. Viel genauer sind die Eigenschaften der Wasserstoffsuperoxydlösungen bekannt, welche im Grofsen dargestellt werden und eine ausgedehnte technische Verwendung finden. Eine 3prozentige Lösung ist fast so dünnflüssig wie Wasser, unter-

scheidet sich aber vom Wasser sofort durch ihren eigentümlichen, charakteristischen Geschmack. Sie ist monatelang, ja bei vorsichtiger Zubereitung selbst jahrelang unverändert haltbar; enthält sie aber, was bei technischen Produkten nicht selten der Fall ist, Eisenoxyd, Manganoxyd, Thonerde oder Kieselsäure, so fällt auch die verdünnte technische Wasserstoffsuperoxydlösung schnell der Zersetzung anheim. Um diese zu verhüten, fällt man die genannten Verunreinigungen durch Zusatz von wenig Barytwasser, filtrirt den Niederschlag ab, säuert mit Schwefelsäure an und filtrirt nochmals vom schwefelsauren Baryum. Die so erhaltene schwach saure Wasserstoffsuperoxydlösung erweist sich in der Praxis haltbarer als eine ganz reine. Denn wenn man reine neutrale Wasserstoffsuperoxydlösungen in Glasgefäßen aufbewahrt, so nehmen sie bald aus dem Glase Alkali auf, unter dessen Einwirkung sie sich dann zersetzen.

Das Wasserstoffsuperoxyd ist ein kräftiges Oxydationsmittel, welches ähnlich wie das Ozon Pflanzenfarben bleicht und aus Jodkaliumlösung freies Jod abscheidet; das bei dem Ozon bereits besprochene Jodkaliumstärkepapier wird auch durch Wasserstoffsuperoxyd gebläut.

Arsen und arsenige Säure oxydirt das Wasserstoffsuperoxyd zu Arsensäure, schweflige Säure zu Schwefelsäure, Baryum-, Calcium- und Strontiumoxyd zu den betreffenden Superoxyden, Bleioxyd unter geeigneten Bedingungen zu Bleisuperoxyd.

Wird das Wasserstoffsuperoxyd mit fein zerteiltem Platin, Gold, Silber, Osmium, oder mit Mangansuperoxyd in Berührung gebracht, so entwickelt sich unter Aufbrausen Sauerstoff, es wird Wärme frei, und gewöhnliches Wasser bleibt zurück, ohne daß die oben genannten Körper dabei irgend eine Veränderung erleiden. Fügt man dem Mangansuperoxyde aber eine Säure zu, so entläßt es auch die Hälfte seines Sauerstoffs gasförmig und geht als Manganoxydulsalz in Lösung.

Zersetzung durch Berührung mit Metallen und Oxyden.

Bringt man mit Wasserstoffsuperoxyd gewisse leicht reducirbare Metalloxyde zusammen, wie Silberoxyd, Goldoxyd, Platinoxid, so wird das Wasserstoffsuperoxyd in gewöhnliches Wasser und entweichenden Sauerstoff zersetzt; mit dem letzteren entweicht aber auch der Sauerstoff dieser Oxyde, und es bleiben die entsprechenden Metalle zurück. Auch diese Zersetzung erfolgt zuweilen unter Explosion, Wärme- und Lichtentwicklung. Auch manche organische Substanzen, wie Blut oder der Faserstoff des Blutes, bewirken eine rasche Zersetzung des Superoxydes. Fügt man zu dem Wasserstoffsuperoxyde, wenn es sich durch Erwärmen, oder durch Kontakt mit metallischem Silber in lebhafter Zersetzung befindet, einige Tropfen Schwefelsäure, so hört die Gasentwicklung sogleich auf, beginnt aber wieder, wenn man die Säure mit einer Basis sättigt. — So wie die oben genannten Substanzen, bewirken noch viele andere eine Zersetzung des Wasserstoffsuperoxydes,

Wasserstoff-  
superoxyd  
kann auch  
reduzi-  
rend wir-  
ken.

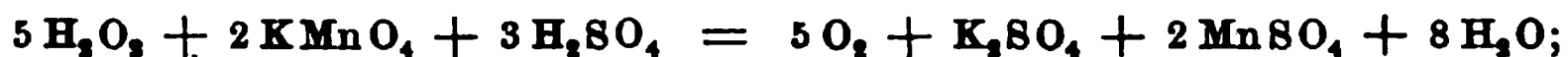
und werden gleichzeitig dadurch zersetzt. So wird Übermangansäure dadurch zu Mangandioxyd und bei Anwesenheit von Schwefelsäure zu schwefelsaurem Manganoxydul redazirt; Chromsäure zu Chromoxyd; Bleisuperoxyd zu Bleioxyd; unterchlorigsaures Natrium setzt sich, wie wir bereits wissen (S. 80), mit Wasserstoffsuperoxyd in Wasser, freies Sauerstoffgas und Chlornatrium um. Das Wasserstoffsuperoxyd kann also auch sehr energische Reduktionswirkungen hervorbringen.

Nachweis.

Zum Nachweis des Wasserstoffsuperoxyds können alle geschilderten Oxydationswirkungen dienen, wobei zu bemerken ist, daß diese Wirkungen häufig noch energischer und plötzlicher eintreten, wenn durch kleine Mengen eines Reduktionsmittels die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds eingeleitet wird. So widersteht z. B. eine blaue Indigolösung (indigsulfosaures Natrium) einige Zeit der oxydirenden Wirkung verdünnten Wasserstoffsuperoxyds; sofortige Oxydation und Entfärbung der blauen Lösung tritt aber ein, sobald man einen Tropfen Eisenvitriollösung hinzufügt. Ein spezifisches Reagens auf Wasserstoffsuperoxyd ist Chromsäure, welche damit eine intensiv blaue, in Äther leicht lösliche Verbindung liefert. Man säuert die zu untersuchende Flüssigkeit mit Schwefelsäure an, überschichtet sie im Reagirrohre mit etwas Äther und giebt, unter Vermeidung eines Überschusses, einen Tropfen verdünnte Kaliumdichromatlösung hinzu. Beim Umschütteln färbt sich der Äther intensiv blau; die blaue Verbindung ist aber recht unbeständig.

Quantitative  
Bestim-  
mung.

Die Ermittlung der in einer Lösung enthaltenen Menge von Wasserstoffsuperoxyd ist eine um so wichtigere Aufgabe, als alle Wasserstoffsuperoxydlösungen beim längeren Aufbewahren ihren Gehalt, oder, wie man sich technisch ausdrückt, ihren Titer ständig verändern. Zu diesem Zwecke versetzt man eine abgemessene Menge der Lösung mit Schwefelsäure und tropft Kaliumpermanganatlösung hinzu. Die Umsetzung vollzieht sich nach der Gleichung



aus der Menge der verbrauchten Permanganatlösung, oder auch aus dem Volumen des entwickelten Sauerstoffgases läßt sich die Menge des vorhandenen Wasserstoffsuperoxyds berechnen.

Anwendun-  
gen des  
Wasserstoff-  
superoxyds.

Die Verwendungen des Wasserstoffsuperoxyds in der Technik sind sehr mannigfache. Die größten Mengen werden zum Bleichen zarter Gewebe und sonstiger organischer, namentlich tierischer Stoffe verbraucht, welche die Behandlung mit anderen Bleichmitteln nicht aushalten würden; so zum Bleichen der Tussahseide, der Straußsenfedern, des Elfenbeins; auch zum Bleichen von Haaren und zum Blondfärben lebenden dunkeln Haares. In der Kosmetik dient es ferner zum Bleichen des gebräunten oder unreinen Teints. Auch zur Erzeugung von Oxydationsfarben auf Pelzwerk (Ursol) und auf lebendem Haar (Aureol) wird das Wasserstoffsuperoxyd verwendet, weil es dasjenige Oxydationsmittel ist, welches diese tierischen Gewebe am wenigsten angreift. Der Umstand, daß das Wasserstoffsuperoxyd nach Abgabe seines Sauerstoffs einfach in Wasser übergeht und nicht wie andere Oxydationsmittel die zu oxydirenden Lösungen in unwillkommener Weise mit fremden Stoffen verunreinigt, macht es zu einem beliebten Reagens in der analytischen Chemie. Im Laboratorium wird es zur

Darstellung von Sauerstoff (S. 91), sowie als depolarisirendes Mittel in galvanischen Elementen angewandt; die Mediziner benutzen es als Antisepticum, die Photographen, um Reste von Natriumthiosulfat aus ihren Platten zu entfernen. In der Textilindustrie schätzt man an dem Wasserstoffsuperoxyd nicht nur seine bleichenden Eigenschaften, sondern zieht auch Nutzen aus dem Umstande, daß Reste von Hypochloriten und von Sulfiten, welche den Textilfasern sehr hartnäckig anhaften, durch Wasserstoffsuperoxyd sofort zerstört werden.

Der französische Chemiker Thénard (1774 bis 1857) entdeckte 1818 Historisches. das Wasserstoffsuperoxyd bei Einwirkung von Salzsäure auf Baryumsuperoxyd.

## Stickstoff, N<sub>2</sub>.

*Synonyma: Mephitische Luft; phlogistisirte Luft; Stickgas; Nitrogenium; Azotum; Azote (franz. und engl.); Азотъ (Asöt, russ.).*

Zeichen N (französisch Az). Atomgewicht N = 13,93. Molekulargewicht N<sub>2</sub> = 27,86. Dichte des Stickgases (auf Luft als Einheit bezogen) 0,967. Specifisches Gewicht des Stickgases (auf Wasserstoff als Einheit bezogen) 13,90, des verflüssigten Stickstoffs bei -194° (Wasser = 1) 0,885. Absolutes Gewicht: 1 Liter Stickgas wiegt unter den Normalbedingungen 1,2507 g. Drei- und fünfwerthig.

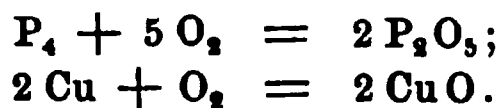
Das Hauptvorkommen des Stickstoffs im freien Zustande ist dasjenige in der atmosphärischen Luft, die zu  $\frac{4}{5}$  ihres Volumens aus Stickstoff besteht. In gebundenem Zustande findet er sich in kleiner Menge in den meisten Urgesteinen<sup>1)</sup>, im Stahl und im Meteoreisen. Er ist ferner ein integrierender Bestandteil aller zur Fortpflanzung oder zur Lokomotion dienenden pflanzlichen und tierischen Stoffe, namentlich der Zoosporen, Samen, Keime; des Blutes, der Muskeln, der Nerven; überhaupt ein ständiger Bestandteil des lebenden Protoplasmas. Dieser gebundene Stickstoff geht beim Zerfall der organischen Stoffe entweder in Salpetersäure oder in Ammoniak über; Ammoniaksalze und Nitrate finden sich daher im Boden und auch in Sedimentärgesteinen sehr verbreitet vor. In dem Carnallit von Stassfurt z. B. findet sich Ammoniak in kleiner Menge; große Mengen fossilen tierischen Stickstoffs sind in den Guanolagern, namentlich an der Küste von Chile und Peru, sowie in den Chilisalpeterlagern aufgespeichert. Vorkommen.

Stickstoff entwickelt sich bei einigen im Erdinneren vor sich gehenden Zersetzungsprozessen anscheinend aus den im Urgestein enthaltenen Nitriden, und wird daher von manchen Quellen, Fumarolen und Vulkanen exhalirt, aber in nicht sehr großer Menge und nie in ganz reinem Zustande. Auch bei der Fäulnis und Verwesung stickstoffhaltiger organischer Substanzen wird nie aller Stickstoff in Form Bildung.

<sup>1)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1896, 29, 1710

von Ammoniaksalzen und Nitraten aufgespeichert, sondern ein Teil entweicht als Gas. Speziell unter dem Einflusse gewisser Mikroorganismen (salpeterzerstörende Bakterien) gehen oft große Mengen des im Stallmist vorhandenen gebundenen Stickstoffs zum Schaden des Landwirthes als freier Stickstoff in die Luft.

Stickstoff entsteht ferner, wenn wir der atmosphärischen Luft ihren Sauerstoff entziehen, was z. B. durch brennenden Phosphor oder durch glühendes Kupfer geschehen kann:



Bereits in der Kälte vermag eine salzsaure Lösung von Chromchlorür der Luft ihren Sauerstoff zu entziehen:



Ähnlich wirkt eine alkalische Lösung von Pyrogallussäure.

Einige derartige Oxydationen werden in der Technik im großen Maſstabe ausgeführt, wobei der Stickstoff in Massen als nutzloses Nebenprodukt entweicht; so z. B. bei der hüttenmännischen Darstellung der Bleiglätte und bei dem Treibherdprozesse:

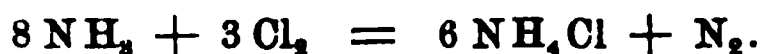


und bei der Braunsteinregenerirung nach dem Weldonverfahren:

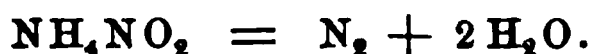


Darstellung  
reinen  
Stickstoffs.

Nach allen diesen Methoden gelingt es aber nicht, aus der Luft reines Stickgas zu gewinnen. Wenn man auch alle sonstigen Beimengungen sorgfältig entfernt hat, so bleibt doch der Luftstickstoff immer noch mit etwa 1 Proz. Argon verunreinigt, und dieses läßt sich nicht beseitigen, da ein Absorptionsmittel für Argongas nicht bekannt ist. Man erkennt diese Verunreinigung daran, daß der Luftstickstoff ein zu hohes specifisches Gewicht zeigt; 1 Liter argonhaltiger Luftstickstoff wiegt 1,2572 g, also  $6\frac{1}{2}$  mg mehr als reiner Stickstoff. Zur Darstellung reinen Stickgases ist man daher auf chemische Methoden angewiesen. Entweder geht man von einer Wasserstoffverbindung des Stickstoffs aus, der man ihren Wasserstoff durch Oxydationsmittel entzieht, oder von Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs, welche man der Reduktion unterwirft. So kann man Stickgas bei der nötigen Vorsicht (siehe S. 151) durch Einleiten von Chlorgas in überschüssiges wässeriges Ammoniak darstellen, wobei als Nebenprodukt Salmiak auftritt:



Noch einfacher gewinnt man das Gas durch Erwärmen einer konzentrirten Auflösung von Ammoniumnitrit, wobei dieses Salz glatt in Wasser und Stickgas zerfällt:



Statt des Ammoniumnitrits, welches seiner Zersetzlichkeit wegen nicht vorrätig gehalten werden kann, wendet man der Bequemlichkeit halber

eine Mischung gleicher Moleküle Natriumnitrit und Chlorammonium an. Auch einige organische (d. h. kohlenstoffhaltige) Stickstoffverbindungen eignen sich außerordentlich zur Gewinnung von Stickgas. Neben Kohlendioxyd, von dem es leicht zu trennen ist, entsteht das Gas z. B. bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Harnstoff:



Auf andere organische Basen wirkt die salpetrige Säure nicht sofort unter Stickgasentwicklung ein, sondern es entstehen zunächst stickstoffreiche Körper, welche als Diazoverbindungen bezeichnet werden und die Eigentümlichkeit besitzen, beim Erwärmen ihren gesamten Stickstoff in Gasform abzugeben. Einige dieser Diazoverbindungen, wie z. B. die Diazobenzolsulfosäure und Diazonaphtalinsulfosäure, sind leicht darzustellen und haltbar genug, um als bequemes Material zur Gewinnung von Stickgas zu dienen.

Die Eigenschaft des Stickgases, die Atmung nicht zu unterhalten, ist die Veranlassung gewesen, diesem Grundstoff den deutschen Namen Stickstoff, lateinisch *azotum*, französisch *azote* (vom griechischen ζωτικός, *zotikos*, das Leben erhalten mit vorgesetztem  $\alpha$  privativum) zu erteilen. Derselbe Stamm kehrt bei den Namen Azoverbindungen und Diazoverbindungen wieder, mit denen organische Substanzen belegt werden, welche je zwei Stickstoffatome in ihrem Molekül enthalten. Eine andere Gruppe von Stickstoffverbindungen, welche sich durch Einwirkung von Salpetersäure auf organische Stoffe bilden, bezeichnet man als Nitroverbindungen, um anzudeuten, daß sie Abkömmlinge der Salpetersäure sind. Infolge einer eigentümlichen Verwirrung der Begriffe ist nämlich im Mittelalter das Wort Nitrum, welches im Altertume Alkali bedeutet und ursprünglich mit Natron identisch ist, für den Salpeter angewendet und auch auf die Säure des Salpeters (*acidum nitricum*) übertragen worden, die gar kein Alkali mehr enthält. Dadurch findet auch der Name Nitrogenium (von *nitrum* und γεννάω, *gennao*, ich erzeuge), der nach dem Vorschlage von Chaptal (1756 bis 1832) ebenfalls für Stickstoff gebraucht wird, seine Erklärung.

Ursprung  
der Namen  
Stickstoff,  
Azote, Azo-,  
Diazo-

und

Nitrover-  
bindungen.

Nitro-  
genium.

Der Stickstoff ist ein farbloses, geruchloses und geschmackloses Gas, welches sich durch sein Aussehen von der atmosphärischen Luft ebenso wenig unterscheiden läßt, wie der Sauerstoff und der Wasserstoff. Als der Hauptbestandteil der atmosphärischen Luft ist er dieser auch in seinen physikalischen Eigenschaften ziemlich ähnlich. Er ist nur ein wenig leichter als die Luft und besitzt eine etwas größere Strahlenbrechung. In Wasser ist das Stickgas nur sehr wenig löslich: 1 Liter Wasser löst bei 10° 16,1 ccm, in Alkohol ist es etwas leichter löslich als in Wasser.

Physikali-  
sche Eigen-  
schaften.

Bei gewöhnlicher Temperatur ist der Stickstoff ein permanentes Gas, seine kritische Temperatur liegt 146° unter Null; bei dieser Temperatur verflüssigt er sich bei einem Drucke von 35 Atmosphären



zu einer farblosen Flüssigkeit, welche unter gewöhnlichem Atmosphärendruck bei  $-194^{\circ}$  siedet, also  $10^{\circ}$  niedriger als der Sauerstoff, aber  $49^{\circ}$  höher als der Wasserstoff. Wir sehen also, daß das leichteste dieser drei Gase den niedrigsten Siedepunkt, das schwerste den höchsten Siedepunkt besitzt. Das spezifische Gewicht des flüssigen Stickstoffs ist, ebenso wie dasjenige des flüssigen Sauerstoffs, in sehr hohem Grade von der Temperatur, aber nur in geringem Grade von dem Druck abhängig; bei  $-194^{\circ}$  beträgt es 0,885 (bezogen auf Wasser = 1).

Stickstoff  
läßt sich  
auch in  
festem Zu-  
stande er-  
halten.

Im Gegensatz zum Sauerstoff krystallisirt der verflüssigte Stickstoff leicht, wenn man ihn in einen luftverdünnten Raum bringt und dadurch die dieser Flüssigkeit unter gewöhnlichem Luftdruck eigene Temperatur von  $-194^{\circ}$  um weitere  $20^{\circ}$  erniedrigt. Der Schmelzpunkt des festen Stickstoffs liegt bei  $-214^{\circ}$ . Bei 4 mm Druck siedet aber der Stickstoff schon bei etwa  $-225^{\circ}$ , also in festem Zustande. Wir haben hier den festen Stickstoff im Vakuum unter ähnlichen Verhältnissen vor uns, wie wir sie z. B. beim Phosphorpentachlorid, auch beim Kampfer und beim Jod unter nur wenig erniedrigtem Atmosphärendruck beobachten können: erhitzen wir diese Körper, so verwandeln sie sich in Dampf, ohne vorher zu schmelzen, weil ihr Siedepunkt niedriger liegt als ihr Schmelzpunkt <sup>1)</sup>.

Chemische  
Eigen-  
schaften.

In chemischer Hinsicht ist das Stickgas dadurch ausgezeichnet, daß es nur sehr schwer in Reaktion zu bringen ist. Sauerstoff und Wasserstoff sind ja, wie wir gesehen haben, bei gewöhnlicher Temperatur auch sehr indifferente Substanzen, so weit sie sich nicht im Entstehungszustande oder im metallischen Zustande, sondern im zweiatomigen Gaszustande befinden. Während aber die besprochenen Gase bei Glühhitze sehr reaktionsfähig werden, sind im Stickgase die beiden das Molekül bildenden Atome so fest mit einander verknüpft, daß auch bei erhöhter Temperatur nur wenige Substanzen im stande sind, das Stickstoffmolekül zu sprengen. Zu diesen wenigen Substanzen gehört das Lithium, welches, im Stickgase erhitzt, brennt, d. h. sich unter Licht- und Wärmeentwicklung mit dem Stickstoff zu einer chemischen Verbindung vereinigt. Solche Verbindungen, welche aus erhitzten Metallen mit Stickstoff entstehen, nennt man Nitride. Außer dem Lithium absorbiert auch das Magnesium bei Glühhitze lebhaft Stickgas unter Bildung eines Magnesiumnitrids nach der Gleichung:

Nitride.



Indifferenz  
des Stick-  
gases.

Auch das Bor und das Silicium verbindet sich in der Hitze mit Stickstoff.

Damit ist aber die Zahl derjenigen Stoffe, welche durch einfache Be-

<sup>1)</sup> Erhitzen wir dagegen Kampfer oder Jod in einem geschlossenen Rohre und erhöhen also den Siedepunkt durch vermehrten Druck, so sehen wir beide Substanzen in den flüssigen Zustand übergehen. Öffnen wir nach erfolgtem Schmelzen das Rohr und erniedrigen den Druck, so erstarren sie wieder unter lebhaftem Sieden.

rührung das Stickgas in Stickstoffverbindungen überzuführen vermögen, ziemlich erschöpft. Die vielen Substanzen, welche wir als brennbar bezeichnen, weil sie, an der Luft erhitzt, in lebhafter, sich spontan fortpflanzender Flammenreaktion verändern, verbinden sich dabei, wie wir gesehen haben (S. 85 bis 87), lediglich mit dem Sauerstoff, der kaum ein Viertel der Luft ausmacht; der Hauptbestandteil der atmosphärischen Luft, der Stickstoff, bleibt bei allen diesen Verbrennungserscheinungen gänzlich unverändert. Tauchen wir daher eine brennende Kerze, brennenden Schwefel oder brennenden Phosphor in ein mit Stickstoff gefülltes Gefäß, so erlischt die Flamme sofort. Da die Atmung auf Vorgängen beruht, welche den Verbrennungserscheinungen durchaus analog sind, so vermag das indifferente Stickgas auch nicht die Atmung zu unterhalten; Tiere, die in einen mit Stickstoff gefüllten Raum gebracht werden, ersticken darin. Der Tod dieser Tiere tritt lediglich durch Mangel an Sauerstoff ein, indem das blaue venöse Blut in der mit Stickgas angefüllten Lunge keine Gelegenheit findet, sich in sauerstoffhaltiges rotes arterielles Blut umzuwandeln. Die Tiere gehen nicht etwa an irgend welchen schädlichen Wirkungen des Stickgases zu Grunde, sondern lediglich durch den Mangel an dem zur Atmung notwendigen und durch keine andere Luftart ersetzbaren Sauerstoffgase.

Stickstoff  
vermag die  
Atmung  
nicht zu  
unterhalten.

Wie sich der Stickstoff vom Sauerstoff dadurch charakteristisch unterscheidet, daß er Atmung und Verbrennung nicht unterhält, so kann er auch mit Wasserstoff nicht verwechselt werden, sobald man seine chemischen Eigenschaften prüft: Wasserstoff ist brennbar und giebt mit Sauerstoff ein explosives Gasgemisch, Stickgas vereinigt sich auch bei Weißglühhitze nicht mit Sauerstoffgas.

Chemische  
Unter-  
schiede des  
Stickstoffs  
von den  
anderen  
Hauptgasen.

Man würde nun aber vollkommen fehlgreifen, wenn man aus den geschilderten Thatsachen den Schluß ziehen wollte, daß es überhaupt nur sehr wenige Stickstoffverbindungen giebt und dem Stickstoff z. B. die Fähigkeit absprechen wollte, Sauerstoffverbindungen und Wasserstoffverbindungen zu liefern, weil er im Gaszustande sich dem Sauerstoffgas und dem Wasserstoffgas gegenüber indifferent zeigt. Wir haben es vielmehr wesentlich der großen Energie, mit der die beiden Stickstoffatome zu einem Stickgasmolekül verbunden sind, zuzuschreiben, wenn dieser Körper sich als ein in so hohem Grade inertes Gas erweist. Lockern wir die Bindung der beiden Stickstoffatome durch die Einwirkung der elektrischen Entladung, so wird das Gas sofort reaktionsfähig und vermag sich mit beigemengtem Wasserstoffgas zu Ammoniak, mit beigemengtem Sauerstoffgas zu einem Trioxyd (salpetriger Säure) und zu einem Pentoxyd zu vereinigen. Ähnliche Vorgänge vollziehen sich bei den elektrischen Gewitterentladungen in der Atmosphäre, wo zwar kein freier Wasserstoff, aber Wasserdampf, Stickstoff und Sauerstoff mit einander in Berührung sind, und führen zur Bildung von Ammoniumnitrit und Ammoniumnitrat.



Gebundener  
und freier  
Stickstoff.

Ist das Stickgasmolekül erst einmal gesprengt, das Stickstoffatom mit anderen Atomen in Bindung getreten, so zeigt es in diesen keine Spur von jener Trägheit, welche man beim Stickgas beobachtet. Im Gegenteil, Stickstoffverbindungen sind allen chemischen Veränderungen: der Oxydation, der Reduktion, der Kondensation zu größeren und dem Zerfall in kleinere Moleküle meist außerordentlich leicht zugänglich, und mit diesen Eigenschaften hängt es zusammen, daß der gebundene Stickstoff eine überaus wichtige Rolle im Pflanzen- und Tierkörper spielt. Das Tier vermag, wie wir gesehen haben, bei der Atmung wohl den Sauerstoff, aber nicht den Stickstoff der Luft für seinen Stoffwechsel nutzbar zu machen; der ganze Stickstoffbedarf des Tierkörpers wird aus dem in den Pflanzen, namentlich in den Keimen und Samen aufgespeicherten Vorrat an gebundenem Stickstoff gedeckt. Die Pflanze nimmt dagegen wieder den tierischen Stickstoff auf, welcher im Dünger dem Acker zugeführt wird, so daß der gebundene Stickstoff in der organischen Welt einen ständigen Kreislauf durchmacht. Ursprünglich entstammt der ganze Schatz an gebundenem Stickstoff zum weitaus größten Teile jedenfalls dem bei der Verwitterung der Felsarten auftretenden Ammoniak (siehe unten).

Rückgang  
des gebun-  
denen Stick-  
stoffs in  
Stickgas.

Der Vorrat an gebundenem Stickstoff erleidet aber, wie wir bereits gesehen haben (S. 143), ständig auf der ganzen Erdoberfläche eine erhebliche Verminderung durch den Zerfall von Stickstoffverbindungen unter Bildung von Stickgas. Stände diesen großen und ständigen Verlusten lediglich die Neubildung von Ammoniak durch weitergehende Verwitterung der Gesteine gegenüber, so müßten wir bei dem geringen Gehalt der Felsarten an gebundenem Stickstoff befürchten, daß das Quantum vorhandener Stickstoffverbindungen sich rasch vermindere, was den Untergang pflanzlichen und tierischen Lebens bedeuten würde. Auch die oben erwähnte Bildung von Stickstoffverbindungen bei Gewitterentladungen ist ihrer Menge nach zu gering, als daß sie den angedeuteten Prozeß wesentlich aufhalten könnte.

Von höchster Bedeutung für die Chemie des Stickstoffs war daher die Entdeckung Hellriegels, daß wir in den Leguminosen Pflanzen besitzen, welche, in Symbiose mit gewissen Wurzelbakterien, das vermögen, wozu wir in unseren Laboratorien nicht im stande sind, das Stickstoffmolekül bei gewöhnlicher Temperatur und ohne gewaltige Elektrizitätsentladungen zu sprengen und die so frei werdenden Stickstoffatome in organische Stickstoffverbindungen überzuführen. Diese Thatsache ist von größter Bedeutung für den Haushalt der Natur und ermöglicht dem Landwirt eine wohlfeile Stickstoffanreicherung in armen Böden und Gewinnung gebundenen Stickstoffs direkt aus dem Stickstoff der Atmosphäre. Da die auf den Wurzeln der Leguminosen gedeihenden und sich den Wirtspflanzen durch Assimilierung von Luftstickstoff nützlich erweisenden Bakterien nicht überall

verbreitet sind, so züchtet man sie und bringt die Kolonien unter dem Namen Nitragin in den Handel. Mit diesem Nitragin impft man den Samen der Leguminosen oder besser das bestellte Feld.

**Geschichtliches.** Rutherford kann insofern als der Entdecker des Stickstoffs angesehen werden, als er zuerst 1772 zeigte, daß durch den Atmungsprozeß die Luft in der Weise verdorben werde, daß eine eigentümliche, unatembare und das Verbrennen nicht unterhaltende Luftart zurückbleibe. Gleichzeitig fand Priestley, daß glühende Kohlen, in einer durch Wasser abgesperrten Glasglocke brennend,  $\frac{1}{2}$  der Luft in „fixe Luft“ (Kohlendioxyd) verwandeln, welche durch Kalkwasser absorbiert werden kann, während die rückständige Luft weder Verbrennung noch Atmung unterhält. Rutherford nannte den Stickstoff mephitische Luft, Priestley aber phlogistisierte Luft. In seiner Abhandlung über „Luft und Feuer“ konnte Scheele 1777 auf Grund seiner Analysen den Satz aufstellen, daß die Luft zwei verschiedene Gase (Sauerstoff und Stickstoff) enthalte. Cavendish wies dann nach, daß der Stickstoff, wie er zurückbleibt, wenn man aus kohlensäurefreier trockener Luft den Sauerstoff entfernt, im wesentlichen ein einheitliches, sich von der Luft durch ein etwas niedrigeres spezifisches Gewicht unterscheidendes Gas ist.

Geschichtliches.

### Chemische Technik und Experimente.

Um zu zeigen, daß nach Hinwegnahme des Sauerstoffs der atmosphärischen Luft Stickstoff als der andere Hauptbestandteil der Luft zurückbleibt, bringt man  $\frac{1}{2}$  g Phosphor in ein Porzellanschälchen, läßt dieses auf Wasser schwimmen, zündet den Phosphor an und stürzt sofort über die Flamme eine Glasglocke von 5 Liter Inhalt derart, daß ihr unterer Rand etwa einen Zoll tief in das Wasser taucht (Fig. 59). Der Phosphor verbrennt und entzieht der in der Glocke abgesperrten atmosphärischen Luft ihren Sauerstoff; die gebildete Phosphorsäure löst sich sogleich im Wasser auf. Infolgedessen zeigt sich nach dem Erlöschen des Phosphors das Volumen der in der Glocke abgesperrten Luft um etwa  $\frac{1}{5}$  vermindert. Die rückständige Luft ist Stickstoff. Dieses Stickstoffgas ist aber nicht ganz rein, denn es enthält außer 1 Proz. Argon noch geringe Mengen von Kohlensäure, die sich in der atmosphärischen Luft finden, und außerdem noch etwas Sauerstoff, da der Phosphor schon aufhört zu brennen, bevor noch aller Sauerstoff verschwunden ist.

Fig. 59.

*Stickstoff aus Luft durch brennenden Phosphor.*

Reineren Stickstoff erhält man, indem man von Kohlensäure und Wasserdampf befreite atmosphärische Luft über glühendes metallisches Kupfer leitet (Fig. 60, a. f. S.). Eine schwer schmelzbare, an beiden Enden offene Glasröhre *ef* füllt man mit Kupferdrehspänen, legt sie in einen Verbrennungssofen und verbindet sie bei *f* mit einem Gasleitungsrohre, welches in die Sperrflüssigkeit der pneumatischen Wanne führt. An das Ende *e* fügt man zwei U-förmige Glasröhren *T* und *T'*, von denen die eine mit Stücken von Kalihydrat, die

Darstellung des Stickstoffs durch Verbrennen von Phosphor in abgesperrter Luft.

Darstellung des Stickstoffs durch Leiten von Luft über glühendes Kupfer.

andere mit Bimsstein gefüllt ist, welcher mit konzentrierter Schwefelsäure getränkt wird. Die eine dieser Glasröhren dient zur Absorption der in der Luft enthaltenen Kohlensäure, die andere zur Absorption des Wasserdampfes.

*Stickstoff aus Luft durch glühendes Kupfer.*

Bei c ist die mit Kalihydrat gefüllte Röhre mit einem atmosphärische Luft enthaltenden Gasometer verbunden. Man erhitzt nun die Kupferdrehschälchen, und läßt aus dem Gasometer langsam Luft treten. Dieselbe streicht über die glühenden Kupferdrehschälchen, giebt an diese ihren sämtlichen Sauerstoff ab, indem sich Kupferoxyd bildet, während der Stickstoff durch das Gas-

*Stickgas aus Ammoniak mit Chlor.*

leitungsröhr in die Sperrflüssigkeit der pneumatischen Wanne tritt und hier aufgefangen werden kann. Weil der Stickstoff in Wasser sehr wenig löslich ist, so kann er über Wasser aufgefangen werden; will man ihn aber absolut trocken erhalten, so muß er über Quecksilber aufgesammelt werden.

Reines argonfreies Stickstoffgas erhält man durch Zersetzung von Ammoniak mit Chlorgas (S. 144); die Ausführung dieses Verfahrens verlangt aber besondere Vorsicht. In einem Kolben wird aus Kaliumdichromat und Salzsäure Chlorgas entwickelt und dieses in eine mit konzentriertem Ammoniak zur Hälfte gefüllte Woulffsche Flasche geleitet (Fig. 61). Das Ammoniak reagiert damit unter Entwicklung einer grossen Menge von kleinen Gasblasen, zuweilen unter Feuererscheinung. Bei dieser Methode, die ein sehr reines Stickstoffgas liefert, ist jedoch grosse Vorsicht dringend geboten und dahin zu sehen, daß Ammoniak stets im Überschusse vorhanden ist. Indem nämlich 3 Moleküle Chlor 2 Moleküle Ammoniak zersetzen, werden 6 Moleküle Chlorwasserstoffsäure gebildet, die sich mit 6 weiteren Molekülen des überschüssig vorhandenen Ammoniaks zu Salmiak vereinigen. Ist aber alles vorhandene Ammoniak auf die angegebene Weise zersetzt und es wird in die Flüssigkeit noch länger Chlor eingeleitet, so wirkt dieses auf den Salmiak unter Bildung des höchst explosiven Chlorstickstoffs ein. Man muß daher dafür sorgen, daß Ammoniak stets im Überschusse vorhanden ist. Bei Verwendung einer Ammoniakflüssigkeit von 10 Proz. Ammoniakgehalt ist erfahrungsmässig die genügende Sicherheit vorhanden, wenn wir auf 250 g Ammoniakflüssigkeit nicht mehr als 25 g Dichromat und 100 g konzentrierte Salzsäure zur Chlorentwicklung verwenden.

Stickgas aus  
Ammoniak  
mit Chlor.

Aus diesen Gründen ist das Verfahren zur Darstellung des Stickstoffs durch Erwärmen einer Lösung von Natriumnitrit mit Chlorammonium bei weitem vorzuziehen. Man füllt 70 g festes Nitrit in einen Kolben, übergießt mit einer lauwarmen konzentrierten Lösung von 53 g Salmiak und erwärmt gelinde auf dem Wasserbade. Kaliumnitrit darf in diesem Falle statt des Natriumnitrits nicht angewandt werden, da das Kaliumsalz im Handel nicht alkalifrei zu haben ist.

Das Stickstoffgas eignet sich nicht dazu, um in einem Vorlesungsversuche das Ersticken der Tiere darin zu zeigen, denn da der Stickstoff nicht positiv schädlich ist, sondern nur durch den Mangel an Sauerstoff wirkt, so leben die Tiere, in dieses Gas eingesperrt, einige Zeit, und die Prägnanz des Versuches geht durch diesen Umstand verloren.

## Verbindungen des Stickstoffs mit Sauerstoff und mit Wasserstoff.

Bei der Besprechung des Gesetzes der multiplen Proportionen (S. 55) haben wir bereits darauf hingewiesen, daß der Stickstoff sich in fünf verschiedenen Verhältnissen mit Sauerstoff vereinigt. Die Zusammensetzung dieser fünf Verbindungen entspricht folgenden Formeln:

Stickstoffpentoxyd . . . . .	$N_2O_5$ ,
Stickstoffdioxyd . . . . .	$NO_2$ ,
Stickstoffsäure . . . . .	$N_2O_3$ ,
Stickoxyd . . . . .	$NO$ ,
Stickoxydul . . . . .	$N_2O$ .

Von Verbindungen des Stickstoffs mit Wasserstoff sind drei bekannt, nämlich:

Stickwasserstoffsäure . . . . .	$N_3H$ ,
Hydrazin . . . . .	$N_2H_4$ ,
Ammoniak . . . . .	$NH_3$ .

Binäre Ver-  
bindungen.

Komplexe  
Verbin-  
dungen.

Wenn sich ein Element mit einem andern vereinigt, so nennt man das Produkt eine binäre Verbindung. Würde sich jedes der bekannten vierundsiebenzig Elemente mit jedem andern nur zu einem einzigen Verhältnisse verbinden, so wäre die Zahl der binären Kombinationen 2701. Sie wächst aber, wie leicht ersichtlich, durch die eben erörterten, mit dem Gesetze der multiplen Proportionen zusammenhängenden Verhältnisse auf ein Vielfaches der genannten Zahl. Gleichwohl wäre das Gebiet der Chemie ein dürftiges zu nennen, wenn wir es lediglich mit den 74 Elementen und einigen Tausenden binärer Verbindungen zu thun hätten. Die unbegrenzte Mannigfaltigkeit der stofflichen Erscheinungen in der Natur kommt erst dadurch zu stande, daß die Atome vieler Elemente im stande sind, mehrere verschiedene andere Atome zu binden und daß gewisse Elementaratome die Eigentümlichkeit besitzen, sich mit ihresgleichen zu kettenförmigen und ringförmigen Gebilden zu vereinigen. Beide Eigenschaften treten uns zuerst bei dem Stickstoffatome entgegen und bedürfen daher hier einer näheren Besprechung.

Sowohl die Verbindungen des Stickstoffs mit dem Wasserstoff, als auch diejenigen mit Sauerstoff zeigen in ihrem chemischen Verhalten nicht die mindeste Ähnlichkeit mit dem Stickgase. Ist dieses träge und indifferent, so zeichnen sich jene durch eine hervorragende Reaktionsfähigkeit aus. Unter anderem vereinigen sie sich fast alle schon bei gewöhnlicher Temperatur unter lebhafter Erhitzung mit Wasser zu Verbindungen, welche sich zum Teil durch große Beständigkeit auszeichnen. So widersteht z. B. die Salpetersäure,  $\text{HNO}_3$ , welche bei der Vereinigung von Stickstoffpentoxyd mit Wasser unter sehr starker spontaner Wärmeentwicklung entsteht nach der Gleichung:



der Einwirkung der meisten wasserentziehenden Mittel, kann auch durch Erhitzen nicht unter Wasserabspaltung in Stickstoffpentoxyd zurückverwandelt werden, und ähnlich liegen die Verhältnisse bei dem Hydrazinhydrat, welches sich nach der Gleichung



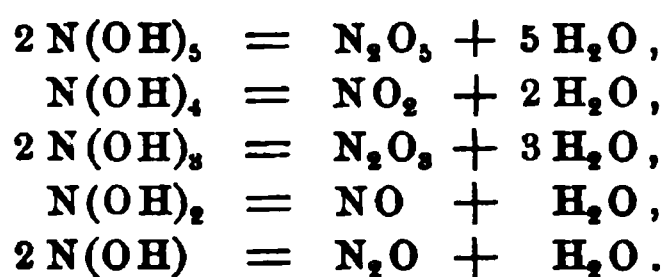
ebenfalls unter starker Wärmeentwicklung bildet. Nach dem ganzen chemischen und physikalischen Verhalten sind wir keineswegs berechtigt, die Salpetersäure und ähnliche Verbindungen, wie das früher oft irrtümlich geschah, als eine wässrige Lösung des betreffenden Oxydes, also in diesem Falle des Stickstoffpentoxydes, aufzufassen. Daß dies unzulässig ist, wird in dem vorliegenden Falle noch besonders deutlich durch den Umstand, daß die Salpetersäure ( $\text{HNO}_3 = 62,57$ ) ein viel kleineres Molekulargewicht besitzt, als das Stickstoffpentoxyd ( $\text{N}_2\text{O}_5 = 107,26$ ). Jeder einzige physikalische Versuch, bei dem das Molekulargewicht oder die molekulare Geschwindigkeit eine Rolle spielt, widerlegt somit die althergebrachte, aber ganz irrige Meinung, daß

die Salpetersäure als ein Hydrat, d. h. als eine lose Wasserverbindung des Stickstoffpentoxydes angesehen werden könne.

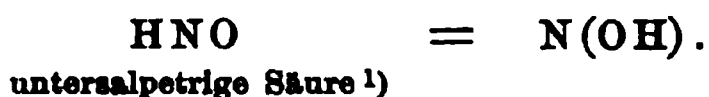
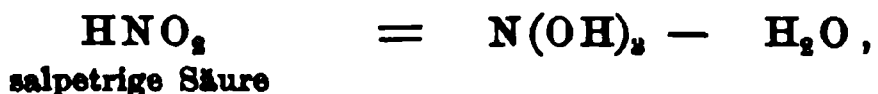
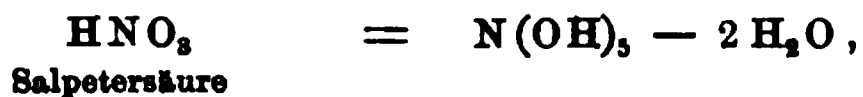
Die Thatsachen zwingen also unbedingt dazu, die Verbindungen, welche durch Einwirkung von Wasser auf die Oxyde des Stickstoffs oder auf dessen Wasserstoffverbindungen entstehen, als einer neuen, von den binären Verbindungen wesentlich verschiedenen Körperklasse angehörig zu betrachten. Wenn Stickstoff-, Sauerstoff- und Wasserstoffatome zu einer Verbindung zusammentreten, so kann man die Frage aufwerfen, ob nicht einem dieser drei verschiedenen Elementaratome vorzugsweise die Kraft zukomme, mehrere andere Atome zu binden. Der Wasserstoff bindet gewöhnlich nur ein anderes Atom, das Sauerstoffatom höchstens deren zwei; aber von dem Stickstoff wissen wir bereits durch die Typentheorie (S. 74), daß er drei Wasserstoffatome zu binden vermag. Es liegt also am nächsten, anzunehmen, daß bei den aus Stickstoff, Sauerstoff und Wasserstoff bestehenden Verbindungen das Stickstoffatom dasjenige ist, welches den ganzen Bau des Moleküls wesentlich zusammenhält. Um die zahlreichen hier in Betracht kommenden Verbindungen unter einem einheitlichen Gesichtspunkte aufzufassen, empfiehlt es sich, von der Erfahrung auszugehen, daß das Stickstoffatom höchstens fünf einwertige Atome zu binden vermag und daß an Stelle dieser einwertigen Atome auch Hydroxyl, d. h. die Atomverbindung oder Atomgruppe  $\text{-OH}$ , treten kann. Verbindet sich ein Stickstoffatom mit 1 bis 5 Hydroxylen, so erhalten wir folgende Formeln:



Von diesen Formen lassen sich alle Oxyde des Stickstoffs durch Wasserabspaltung ableiten nach den Gleichungen:



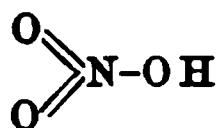
Dieser Zerfall der Hydroxylverbindungen des Stickstoffs in Stickoxyde und Wasser findet spontan ohne weiteres bei denjenigen Verbindungen statt, welche eine gerade Anzahl von Hydroxylen enthalten; die Formen  $\text{N(OH)}_4$  und  $\text{N(OH)}_2$  sind in der That gar nicht zu erhalten, weil sie bei ihrer Bildung sofort unter Wasserabspaltung in Stickstoffdioxyd  $\text{NO}_2$ , bzw. Stickoxyd  $\text{NO}$  übergehen. Anders verhalten sich die übrigen drei Formen; diese spalten Wasser mit Leichtigkeit nur so weit ab, als zwei an dasselbe Stickstoffatom gebundene Hydroxyle mit einander reagiren können, und so entstehen die mehr oder weniger beständigen Verbindungen des Stickstoffs mit Sauerstoff und Wasserstoff, welche sauren Charakter besitzen:



Nach dieser Art der Entstehung haben wir also in diesen Säuren noch ein Hydroxyl anzunehmen, welches als alleinstehend erhalten geblieben ist, weil sich in demselben Molekül ein zweites Hydroxyl nicht mehr vorfand, mit dem es als Wasser hätte austreten können. Gelingt es, durch energische Wasserentziehung auch diese letzten Hydroxyle noch zu entfernen, so ist dies nicht anders möglich, als indem sich je zwei Moleküle der Säure unter Abspaltung von einem Molekül Wasser vereinigen; so entstehen die Stickoxyde, welche je zwei Atome Stickstoff im Molekül enthalten:



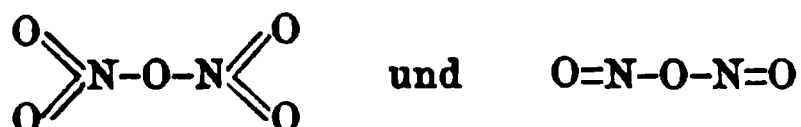
Aus diesen Betrachtungen ergibt sich die Konstitution der in Rede stehenden Verbindungen, d. h. die Art und Weise, in welcher die Atome im Molekül mit einander verbunden sind. In der Salpetersäure tritt der Stickstoff fünfwertig auf; entsprechend der Formel



sind vier von diesen fünf Valenzen durch zwei zweiwertige Sauerstoffatome, die fünfte durch das einwertige Hydroxyl gesättigt. In der salpetrigen Säure



ist das Stickstoffatom dreiwertig; zwei Valenzen sind durch ein zweiwertiges Sauerstoffatom, die letzte wieder durch ein Hydroxyl gesättigt. In dem Stickstoffpentoxyd und dem Stickstofftrioxyd



sind, wie man aus den Konstitutionsformeln ersieht, die beiden Stickstoffatome nicht direkt mit einander verbunden, sondern mit Hülfe eines zweiwertigen Sauerstoffatoms verkettet. Man gebraucht für ein solches Sauerstoffatom, welches mit Hülfe seiner beiden Valenzen zwei Atomgruppen so zu einem größeren Ganzen vereinigt, wie es hier die beiden Salpetersäurereste oder Nitrogruppen  $\text{NO}_2$ , im Stickstofftrioxyd die beiden Salpetrigsäurereste oder Nitrosogruppen  $\text{NO}$  zusammenhält, häufig den Ausdruck Brückensauerstoff.

<sup>1)</sup> Diese Formel ist zu  $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$  zu verdoppeln, da der Komplex  $\text{HNO}$  unbeständig ist und sich sogleich polymerisirt.

Der Stickstoff gehört aber auch, wie schon auf Seite 152 bemerkt wurde, zu denjenigen Grundstoffen, deren Atome sich mit ihresgleichen zu kettenförmigen oder ringförmigen Gebilden zu vereinigen vermögen. Dies kommt bei der sogenannten Untersalpetersäure, bei der untersalpetrigen Säure und dem Stickoxydul, noch deutlicher aber bei den Wasserstoffverbindungen des Stickstoffs zum Ausdruck. In dem Stickstoffdioxyd



müssen wir vierwertigen Stickstoff annehmen. Dies ist aber offenbar für das Stickstoffatom ein sehr ungewöhnlicher Zustand, denn durch einfache Abkühlung auf gewöhnliche Temperatur vermindert das Stickstoffdioxyd sein Volumen auf die Hälfte, indem es in Stickstofftetroxyd  $\text{N}_2\text{O}_4$  übergeht:

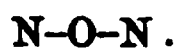


In dem Stickstofftetroxyd sind die beiden Stickstoffatome offenbar nicht mehr vierwertig, sondern fünfwertig; die fünfte Valenz, welche im Stickstoffdioxyd ungesättigt war, hat zur Aneinanderlagerung zweier gleichen Moleküle Veranlassung gegeben, und wir haben nun in dem Stickstofftetroxyd einen Körper, in welchem die beiden Stickstoffatome mit einander in direkter Bindung stehen. Freilich ist dies für das Stickstofftetroxyd nicht mit absoluter Sicherheit nachgewiesen; man kann die Polymerisation des Stickstoffdioxyds auch noch in anderer Weise erklären. Aber bei der untersalpetrigen Säure kehren ganz ähnliche Verhältnisse wieder; die Verbindung  $\text{NOH}$  scheint gar nicht erhältlich zu sein, sondern sich sofort zu polymerisieren. Man findet für das Molekulargewicht durch Gefrierpunktserniedrigung der wässerigen Lösung Werte, welche annähernd auf die doppelte Formel  $\text{N}_2\text{O}_3\text{H}_2$  stimmen, und damit steht auch das sonstige Verhalten der untersalpetrigen Säure vollkommen im Einklang. Man nimmt daher allgemein in der untersalpetrigen Säure dreiwertigen Stickstoff an und stellt sich ihre Konstitution so vor, daß die beiden Stickstoffatome durch zwei Valenzen mit einander, durch die dritte mit je einem Hydroxyl verbunden sind, wie es in der Formel

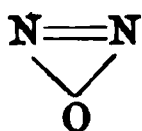


zum Ausdruck gelangt.

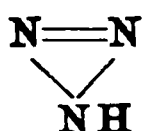
Das Stickoxydul  $\text{N}_2\text{O}$  ist nach dem Typus des Wassers zusammengesetzt, und wir könnten daher darin einwertigen Stickstoff annehmen, entsprechend der Formel:



Da einwertiger Stickstoff aber sonst gar nicht vorkommt, so wäre dies eine sehr ungewöhnliche Konstitution. Berücksichtigen wir ferner, daß das Stickoxydul sehr leicht durch Wasserabspaltung aus der untersalpetrigen Säure entsteht, so müssen wir es als das Anhydrid der untersalpetrigen Säure auffassen und ihm die Formel



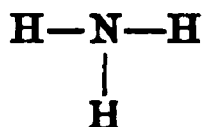
zuerteilen. Damit lernen wir in dem Stickoxydul zum erstenmale einen Körper kennen, welcher eine ringförmige Anordnung der Atome aufweist. Ersetzen wir in dem Stickoxydul das Sauerstoffatom durch die zweiwertige Gruppe  $=\text{NH}$ , so erhalten wir einen Ring von drei Stickstoffatomen:



Dieser höchst merkwürdige Körper, der erst vor einigen Jahren durch die Untersuchungen von Curtius bekannt geworden ist, besitzt Säureeigen-



schaften und hat den Namen Stickwasserstoffsäure erhalten. Dafs man in dieser Verbindung dreiwertigen Stickstoff annimmt, erscheint genügend begründet, wenn man erwägt, dafs sich der Stickstoff im Ammoniak

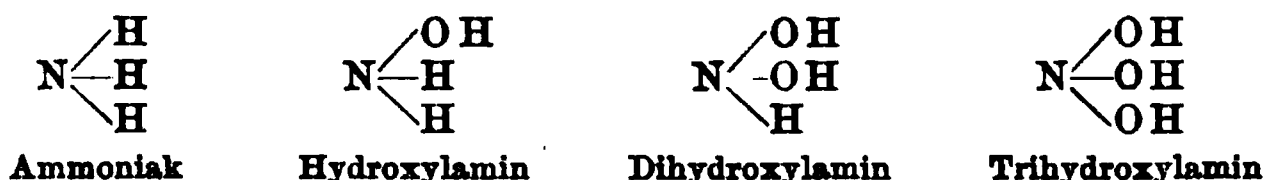


als dreiwertig erweist, und dafs das Amid  $-\text{NH}_2$  in sehr vielen organischen Verbindungen als einwertige Atomgruppe aufzutreten pflegt. Als eine Verbindung zweier Amidgruppen mit einander ist das ebenfalls von Curtius entdeckte Hydrazin



aufzufassen, welches daher bisweilen auch als Diamid bezeichnet wird.

Wenn wir zum Schluss noch erwähnen, dafs auch die Wasserstoffatome des Ammoniaks durch Hydroxyl ersetzt werden können, wobei wir die Reihe



erhalten, von der das Endglied nach erfolgter Wasserabspaltung mit der salpetrigen Säure identisch ist, wie aus der Gleichung



erhellet, das Dihydroxylamin aber aus den auf Seite 153 bereits erörterten Gründen im freien Zustande nicht beständig ist, so haben wir die Reihe der wichtigsten einfachen Verbindungen von Stickstoff mit Sauerstoff und Wasserstoff erschöpft.

Wenn wir nun zur speciellen Beschreibung der Sauerstoff- und Wasserstoffverbindungen des Stickstoffs schreiten, so beginnen wir mit der wichtigsten sauerstoffreichen Verbindung, welche unter der Bezeichnung Salpetersäure oder Scheidewasser seit Jahrhunderten bekannt ist und seit langer Zeit in der Technik eine sehr vielseitige, noch ständig wachsende Verwendung findet.

### Salpetersäure, $\text{HNO}_3$ .

*Synonyma:* Scheidewasser, Salpetergeist, Luftsäure, Salpetersäurehydrat (veraltet); *acidum nitricum* (lat.); *acide nitrique* (franz.); *nitric acid* (engl.); *Азотная кислота* (*asotnaja kislota*, russ.).

Molekulargewicht  $\text{HNO}_3 = 62,57$ . Specifisches Gewicht 1,56 bei  $0^\circ$ . Schmelzpunkt  $-47^\circ$ . Siedepunkt  $86^\circ$  bei 760 mm Druck. Prozentische Zusammensetzung: 76,13 Proz. Sauerstoff, 22,27 Proz. Stickstoff, 1,60 Proz. Wasserstoff.

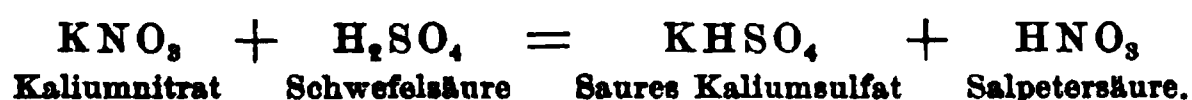
Vorkommen.

Die Salpetersäure findet sich bisweilen in freiem Zustande, meist aber als Ammoniumsalz in sehr geringer Menge in der Atmosphäre, im Regenwasser und in vielen Brunnenwässern. In Verbindung mit Natrium, Calcium, Magnesium, Kalium oder Ammonium, also in Gestalt salpetersaurer Salze, ist sie überhaupt sehr verbreitet; diese Salze bilden einen normalen Bestandteil des Humus und gelangen aus dem Boden in das Wasser, welches daher sehr häufig Salpetersäure enthält.

Nur zum geringen Teile entstammt diese Salpetersäure dem atmosphärischen Stickstoff, welcher sich, wie wir auf Seite 147 gesehen haben, unter dem Einfluß elektrischer Gewitterentladungen mit Wasserstoff und Sauerstoff zu verbinden vermag; zum größten Teile entsteht vielmehr die Salpetersäure durch Oxydation anderer Stickstoffverbindungen, speciell durch Oxydation des im Boden nie fehlenden Ammoniaks. Wo organische stickstoffreiche Stoffe, besonders tierische Stoffwechselprodukte im Boden bei Gegenwart starker Basen, wie Kali, Natron, Kalk und Magnesia, der Fäulnis unterliegen, sind die Bedingungen für die Bildung der salpetersauren Salze ganz besonders günstig, denn diese Umwandlung verläuft unter dem Einfluß von Bakterien, welche unter den geschilderten Umständen für ihr Wachstum reichliche Nahrung finden. Reichliche Ablagerungen salpetersaurer Salze finden wir aber nur in wasserarmen Gegenden. Die mächtigsten derartigen Lager, welche gegenwärtig fast ausschließlich als Material für die Darstellung von Salpetersäure im Großen in Betracht kommen, befinden sich in den regenlosen Distrikten von Süd-Peru in der Provinz Tarapaca und in der Wüste Atacama, sowie in dem zu Chile gehörigen Gebiete Bolivia, und bestehen im wesentlichen aus salpetersaurem Natrium (Chilisalpeter, kubischer Salpeter), neben wenig gewöhnlichem Kalisalpeter. Kleinere Lager finden sich in Spanien, Transkaspien und Indien.

Die Salpetersäure bildet sich in geringer Menge, wenn man bei Gegenwart von Wasser durch ein Gemenge von Stickstoff und Sauerstoff zahlreiche elektrische Funken schlagen läßt; ist neben dem Wasser auch noch eine starke Base (S. 164), z. B. Kali, vorhanden, so ist die Ausbeute an Salpetersäure, welche in diesem Falle als salpetersaures Kalium erhalten wird, etwas bedeutender. In gleicher Weise entsteht aus atmosphärischer Luft, welche im wesentlichen ein Gemenge von Stickstoff, Sauerstoff und Wasserdampf ist, Salpetersäure; diese Säure bildet sich außerdem beim Verpuffen von Knallgas mit atmosphärischer Luft und, wenn man aus einer engen Röhre ausströmendes Wasserstoffgas in einem mit Sauerstoffgas gefüllten offenen Kolben verbrennen und atmosphärische Luft Zutreten läßt [vergl. den Apparat von Cavendish, Fig. 62, S. 182].

Zur Darstellung der Salpetersäure im Kleinen benutzt man gewöhnlichen prismatischen Salpeter (Kaliumnitrat  $\text{KNO}_3$ , vergl. bei Kalium). Wird dieses Salz mit Schwefelsäure der Destillation unterworfen, so destillirt Salpetersäure über, und im Rückstande bleibt ein Salz der Schwefelsäure, welches den Namen saures Kaliumsulfat führt. Da nämlich die Schwefelsäure weniger leicht flüchtig ist, als die Salpetersäure, setzt sie in der Wärme die Salpetersäure in Freiheit, die, in Dampf verwandelt, sich in der kalt gehaltenen Vorlage verdichtet:



Bildung der Salpetersäure.

Darstellung durch Destillation von Salpeter mit Schwefelsäure.

In der Technik bedient man sich statt dessen des kubischen Salpeters oder Natriumnitrats  $\text{NaNO}_3$ . Denn während nach obiger Gleichung ein Mol. oder 100,4 Gew.-Tle. Kaliumnitrat nur 62,6 Gew.-Tle. Salpetersäure liefern, erzielt man wegen des niedrigeren Molekulargewichtes des Natriumnitrats die gleiche Ausbeute bereits mit 84,5 Gew.-Tln. kubischen Salpeters.

Aus der Formel der Schwefelsäure  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ersehen wir, daß diese Säure zwei Atome Wasserstoff enthält, und die Erfahrung lehrt uns, daß beide durch Metalle vertreten werden können. Wenn wir aber Salpeter und Schwefelsäure in dem durch die Formelgleichung ausgedrückten Gewichtsverhältnisse, d. h. zu gleichen Molekulargewichten destilliren, so erhalten wir ein Salz der Schwefelsäure, in welchem nur eines ihrer beiden Wasserstoffatome durch Kalium ersetzt ist, da ja in dem einen Molekül Salpeter nur ein Atom Kalium enthalten ist; es fragt sich daher, ob es nicht zweckmäßiger wäre, zwei Molekulargewichte Salpeter mit einem Molekulargewichte Schwefelsäure zu destilliren, welches letztere, sollte man meinen, hinreichen müßte, aus beiden Molekülen Salpeter die Salpetersäure in Freiheit zu setzen, unter der Voraussetzung nämlich, daß der Prozeß gemäß nachstehender Formelgleichung verlief:



was auf 200,8 Gew.-Tle. Salpeter 97,4 Gew.-Tle. Schwefelsäure, also nicht mehr als im vorigen Falle erfordern, aber die doppelte Menge Salpetersäure liefern würde.

Die Erfahrung lehrt aber, daß dieses Verhältnis kein zweckmäßiges ist, indem der Vorgang bei der Destillation obiger Formelgleichung nicht entspricht. So lange die Temperatur nicht sehr hoch, nämlich nicht bis auf  $220^\circ$  gesteigert wird, bildet sich auch jetzt nur das saure schwefelsaure Salz, und es wird daher nur die Hälfte des Salpeters zersetzt, d. h. der Vorgang verläuft nach derselben Formelgleichung, wie wenn nur ein Molekulargewicht Salpeter angewendet wäre, offenbar deshalb, weil von den beiden Wasserstoffatomen der Schwefelsäure das eine leichter durch Kalium ersetzt wird als das andere, sich daher immer mit Vorliebe das saure Salz bildet. Steigt aber die Temperatur bis auf  $220^\circ$ , so wird allerdings auch das zweite Wasserstoffatom der Schwefelsäure durch Kalium ersetzt und neutrales schwefelsaures Kalium gebildet, allein das in Freiheit gesetzte zweite Molekül Salpetersäure zerfällt bei dieser hohen Temperatur in Stickstoffdioxid, Wasser und Sauerstoff, von welchen ersteres in der unzersetzten Säure sich auflöst und diese intensiv gelb (bei Gegenwart von Chlor sogar dunkelrot) färbt. Die so dargestellte unreine, aber hochprozentige Säure führt den Namen rote rauchende Salpetersäure (S. 173).

Reinigung  
käuflcher  
Salpeter-  
säure.

Man destil-  
liert sie am  
besten im  
luftver-  
dünnten  
Raume.

In vollkommen reinem Zustande stellt die Salpetersäure eine farblose, leicht bewegliche und sehr flüchtige, stechend riechende Flüssigkeit dar, die man aus der konzentriertesten Säure des Handels am bequemsten dadurch erhält, daß man sie unter Zusatz des gleichen Volumens konzentrierter Schwefelsäure der Destillation, am besten unter vermindertem Druck, unterwirft und dabei die ersten Tropfen, welche die Chlorverbindungen enthalten, für sich auffängt. Hat man die Destillation unter gewöhnlichem Drucke ausgeführt, so bilden sich dabei neben Wasser und Sauerstoffgas immer wieder niedere Oxyde des Stickstoffs, welche in der destillirten Säure gelöst bleiben, aber durch

Einblasen eines trockenen Luftstromes ziemlich vollständig entfernt werden können.

Die Salpetersäure siedet bei gewöhnlichem Druck unter teilweiser Zersetzung bei 86° und erstarrt krystallinisch, wenn man sie auf 47° unter Null abkühlt. Ihr spezifisches Gewicht beträgt bei 0° 1,559, bei 15° 1,530. Da sich die Säure mit Wasser in allen Verhältnissen mischt, so ist das spezifische Gewicht ein sehr wichtiges Kriterium für ihre Reinheit und dient zur Gehaltsbestimmung wasserhaltiger Handelsware. Die nachstehende Tabelle giebt die spezifischen Gewichte und Prozentgehalte verdünnter Salpetersäure an.

Physikali-  
sche Eigen-  
schaften.

*Specificsches Gewicht und Gehalt der Salpetersäure bei 15°.*

*(Bezogen auf Wasser von 4° als Einheit.)*

Specif. Gewicht	100 g enthalten HNO <sub>3</sub>	100 ccm enthalten HNO <sub>3</sub>	Specif. Gewicht	100 g enthalten HNO <sub>3</sub>	100 ccm enthalten HNO <sub>3</sub>
1,000	0,10 g	0,10 g	1,280	44,41 g	56,8 g
1,010	1,90	1,90	1,290	45,95	59,3
1,020	3,70	3,8	1,300	47,49	61,7
1,030	5,50	5,7	1,310	49,07	64,3
1,040	7,26	7,5	1,320	50,71	66,9
1,050	8,99	9,4	1,330	52,37	69,7
1,060	10,68	11,3	1,340	54,07	72,5
1,070	12,33	13,2	1,350	55,79	75,3
1,080	13,95	15,1	1,360	57,57	78,3
1,090	15,53	16,9	1,370	59,39	81,4
1,100	17,11	18,8	1,380	61,27	84,6
1,110	18,67	20,7	1,390	63,23	87,9
1,120	20,23	22,7	1,400	65,30	91,4
1,130	21,77	24,6	1,410	67,50	95,2
1,140	23,31	26,6	1,420	69,80	99,1
1,150	24,84	28,6	1,430	72,17	103,2
1,160	26,36	30,6	1,440	74,68	107,5
1,170	27,88	32,6	1,450	77,28	112,1
1,180	29,38	34,7	1,460	79,98	116,8
1,190	30,88	36,7	1,470	82,90	121,9
1,200	32,36	38,8	1,480	86,05	127,4
1,210	33,82	40,9	1,490	89,60	133,5
1,220	35,28	43,0	1,500	94,09	141,1
1,230	36,78	45,2	1,505	96,39	145,1
1,240	38,29	47,5	1,510	98,10	148,1
1,250	39,82	49,8	1,515	99,07	150,1
1,260	41,34	52,1	1,520	99,67	151,5
1,270	42,87	54,4	1,530	100,00	153,0

Salpetersäure besitzt einen intensiv sauren Geschmack und rötet blaue Pflanzenfarben (Lackmustinktur) noch in grossen Verdünnungen. Die konzentrierte Säure wirkt im höchsten Grade ätzend, was zum Teil darin seinen Grund hat, daß sie mit grosser Begierde Feuchtigkeit anzieht.

Eigentümliches Verhalten der Gemische von Salpetersäure und Wasser bei der Destillation.

Auf der grossen Neigung der Salpetersäure, Wasser anzuziehen, beruht es auch, daß sie an der Luft Nebel ausstößt oder raucht. Da sie nämlich eine ziemlich bedeutende Dampftension besitzt, so verwandelt sie sich auch bei gewöhnlicher Temperatur schon zum Teil in Dampf. Kommt nun dieser in feuchte Luft, so nimmt er Wasser auf und verdichtet sich damit zu außerordentlich kleinen Tröpfchen, eben jenem Nebel. Durch Vermischen der Salpetersäure mit Wasser wird ziemlich viel Wärme entwickelt, und alle diese Mischungen, welche man im allgemeinen verdünnte Salpetersäure nennt, zeigen einen höheren Siedepunkt, als die reine Salpetersäure. Sehr bemerkenswert ist auch das eigentümliche Verhalten dieser Mischungen bei der Destillation. Wird nämlich Salpetersäure, mit wenig Wasser vermischt, der Destillation unterworfen, so geht stärkere Säure über und wasserreichere bleibt zurück. Wird dagegen Salpetersäure mit viel Wasser gemischt, und dieses Gemisch destilliert, so sind die zuerst übergehenden Partien fast reines Wasser, und in der Retorte bleibt stärkere (konzentriertere) Säure zurück; dabei steigt die Temperatur der siedenden Flüssigkeit fortwährend, bis bei  $120,5^{\circ}$  eine Säure von 68 Proz. Salpetersäure und 32 Proz. Wasser übergeht; dann bleibt die Temperatur bis zum Ende der Destillation die gleiche. Die 68prozentige Säure besitzt bei  $15\frac{1}{2}^{\circ}$  das spezifische Gewicht 1,414; dieselbe Säure wird schliesslich erhalten, wenn man reine konzentrierte Säure erhitzt. Es geht dann nur anfangs eine ganz konzentrierte Säure über. Der Rückstand färbt sich gelb und allmählich bildet sich durch die Zersetzungsreaktion



soviel Wasser, daß der nunmehr wieder farblose Rückstand kaum 96 Proz. Säure enthält und beim weiteren Destillieren durch das Übergehen wasserfreier Säure immer schwächer wird, bis wieder die bei  $120\frac{1}{2}^{\circ}$  konstant siedende Säure von 68 Proz. hinterbleibt. Diese Säure ist aber keine einheitliche Verbindung, denn bei einem andern Drucke wird auch die Zusammensetzung der bei konstanter Temperatur übergehenden Säure eine andere. Zweifellos enthält aber diese Säure der Hauptsache nach die Verbindung



welche bei höherer Temperatur unter Wasserabgabe teilweise zerfällt. Bei gewöhnlicher Temperatur scheint diese Verbindung  $\text{N}(\text{OH})_3$ , welche wir wegen ihrer hohen theoretischen Wichtigkeit schon auf S. 153 besprochen haben, beständig zu sein, denn wenn man durch wässerige Salpetersäure bei  $15^{\circ}$  trockene Luft durchleitet, so geht je nach der

Konzentration stärkere oder schwächere Säure durch Verdunstung fort und es hinterbleibt in jedem Falle eine Säure mit 64 Proz. Salpetersäure. Für  $\text{N}(\text{OH})_5$  berechnen sich 63,63 Proz.  $\text{HNO}_3$ .

Die Salpetersäure ist eine wenig beständige Verbindung, die schon unter dem Einflusse des Lichtes zersetzt wird. Einige Zeit der Einwirkung des Lichtes ausgesetzt, färbt sie sich gelb, indem sie in Stickstoffdioxyd:  $\text{NO}_2$ , Wasser und Sauerstoff zerfällt. Ersteres bleibt in der unzersetzten Säure aufgelöst und bedingt eben ihre gelbe Färbung; letzterer entweicht gasförmig. Sind die Gefäße, in welchen die Säure sich befindet, luftdicht verschlossen, so können sie dadurch zersprengt werden. Daher die praktische Regel, die Salpetersäure an vor dem Lichte geschützten Orten aufzubewahren. Auch durch länger fortgesetztes Kochen, sowie durch Erhitzen ihres Dampfes bis zur schwachen Rotglut der Röhren, durch welche er streicht, erleidet sie eine ähnliche partielle Zersetzung. Leitet man Salpetersäuredampf durch heftig glühende Röhren, so wird er vollständig in Sauerstoff, Wasser und Stickstoff zerlegt. Kohle, Schwefel und andere Metalloide, sowie die meisten Metalle zersetzen sie, indem sie sich mit einem Teile ihres Sauerstoffs chemisch vereinigen, während Stickstoffdioxyd, salpetrige Säure, Stickstoffoxyd oder Stickstoffoxydul als anderer Faktor der Zersetzung auftreten. Diese Zersetzungen sind insofern sehr instruktiv, als sie lehren, wie die Salpetersäure, unter Abscheidung von Wasser, allmählich ein Atom Sauerstoff nach dem andern abgeben kann, und zwar Sauerstoff, der *in statu nascendi* sehr energisch reagiert.

Die Salpetersäure wird sehr leicht durch verschiedene Agentien zersetzt.

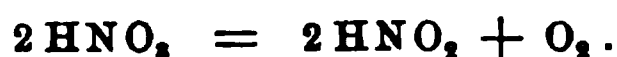
Bei derjenigen Zersetzung der Salpetersäure, welche bei der Destillation der Säure, in geringerem Malse auch schon beim gelinden Erwärmen und beim längeren Stehen, namentlich unter dem Einflusse von Staubteilchen oder durch die Einwirkung des Lichtes vor sich geht:

Sie zerfällt unter Sauerstoffabgabe.



bildet sich, wie bereits mehrfach besprochen, ein verhältnismäßig hohes Oxyd des Stickstoffs, das Stickstoffdioxyd, neben Wasser und wenig Sauerstoff; vier Moleküle Salpetersäure liefern unter diesen Umständen nur ein Molekül Sauerstoffgas.

Die doppelte Menge von Sauerstoff kann aus der Salpetersäure bei Gegenwart starker wasserentziehender Mittel, z. B. bei Gegenwart von Phosphorpentoxyd, abgespalten werden; dabei geht die Salpetersäure in salpetrige Säure über:



Auch einige Metalle, z. B. das Silber, entziehen je einem Molekül Salpetersäure ein Atom Sauerstoff unter Bildung von salpetriger Säure; nur daß bei dieser Reaktion die frei werdenden Sauerstoffatome sich nicht zu Sauerstoffgas polymerisiren, sondern sofort weiter auf das Metall einwirken. In diesem Falle können wir also die eben beschriebene

Zersetzung durch die einfachere Formel



ausdrücken, dürfen aber dabei nicht vergessen, daß das Sauerstoffatom O an sich keine Existenzfähigkeit besitzt und daher diese Gleichung nur einen Teil der thatsächlich stattfindenden Vorgänge beschreibt.

Andere Metalle entziehen der Salpetersäure noch mehr Sauerstoff. Das Kupfer reduziert sie bis zum Stickoxyd, das Zink in verdünnter Lösung bis zur untersalpetrigen Säure. Vernachlässigen wir auch in diesen Fällen die weiteren Schicksale der abgespaltenen Sauerstoffatome, so können wir den uns hier interessirenden Teil der Vorgänge beim Kupfer durch die Gleichung

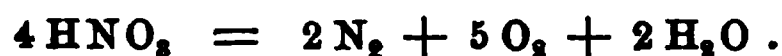


und beim Zink durch die Gleichung



wiedergeben.

Leitet man endlich die Dämpfe von Salpetersäure durch ein in heller Weißglut befindliches Porzellanrohr, so giebt sie sämtlichen Sauerstoff ab und liefert Stickgas nach der Gleichung



Sie ist ein  
sehr kräfti-  
ges Oxyda-  
tionsmittel.

Die Salpetersäure ist sonach ein Oxydationsmittel, und zwar ein sehr kräftiges, dessen wir uns in der Chemie sehr häufig da bedienen, wo wir Körper mit Sauerstoff verbinden wollen. Die Oxydation der Körper auf Kosten des Sauerstoffs der Salpetersäure erfolgt nicht selten unter Licht- und Wärmeentwicklung, daher unter Feuererscheinung. Unterwirft man Metalle der Oxydation durch eine saure Flüssigkeit, wie es die Salpetersäure ist, so bilden sich nicht die Oxyde der Metalle in freiem Zustande, sondern diese Oxyde werden durch die überschüssige Säure weiter verändert und in lösliche Verbindungen umgewandelt, die man als Salze bezeichnet. Da die meisten salpetersauren Salze nicht nur in Wasser, sondern auch in Salpetersäure löslich sind, so pflegt die Veränderung, welche ein oxydirbares Metall durch diese Säure erleidet, äußerlich dadurch bemerkbar zu werden, daß das Metall verschwindet, indem es sich in der Säure auflöst. Diese chemische Auflösung ist freilich ein Vorgang, der streng von der physikalischen Auflösung unterschieden werden muß, bei welcher eine stoffliche Veränderung nicht stattfindet. Lösen wir z. B. Zucker in Wasser auf, so besitzt diese Lösung im Geschmack sowie im optischen Verhalten noch wesentliche Merkmale des Zuckers und durch Verdunsten der Lösung bei nicht zu hoher Temperatur läßt sich sämtlicher Zucker in fester Form unverändert wieder gewinnen. Lösen wir dagegen z. B. Kupfer in Salpetersäure, so zeigt die Lösung keine einzige Eigenschaft, welche dem Metall eigentümlich ist; nicht nur der Metallglanz ist geschwunden, auch die Farbe ist eine völlig andere geworden. Die Lösung zeigt einen intensiven höchst unangenehmen



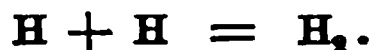
Geschmack, der dem Kupfermetall nicht eigentümlich ist, und beim Abdampfen erhält man keine Spur von rotem Metall, sondern statt dessen ein blaugrünes, wasserlösliches Salz.

Diese höchst merkwürdigen stofflichen Veränderungen, welche beim Zusammenbringen der Salpetersäure mit dem Kupfer und mit einer großen Zahl anderer Metalle vor sich gehen, waren schon im Mittelalter bekannt und auf ihnen beruht die vielseitige technische Anwendung, welche die Salpetersäure in der Metallindustrie und der Metallsalzindustrie seit vielen Jahrhunderten findet. Sie werden veranlaßt durch den Umstand, daß die Salpetersäure nicht nur ein Oxydationsmittel, sondern gleichzeitig eine Säure ist. Wir müssen daher im folgenden etwas näher darauf eingehen, was man unter einer Säure zu verstehen hat, und gleichzeitig einige andere Begriffe, mit denen man in der Chemie schon seit den Anfängen ihrer Entwicklung ständig operiert, im Anschluß daran erläutern.

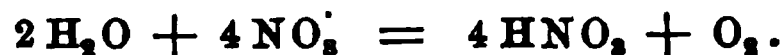
Eine große Zahl chemischer Verbindungen zeigen im flüssigen oder gelösten Zustande eine erheblich gesteigerte Reaktionsfähigkeit; dies hat schon früh zu der Anschauung geführt, daß die Körper überhaupt nur im flüssigen Zustande reagieren (*corpora non agunt nisi fluida*). Namentlich beobachten wir eine außerordentliche Reaktionsfähigkeit bei den wässerigen Lösungen dreier großer Gruppen von chemischen Verbindungen, welche wir unter den Namen **Säuren, Basen und Salze** zusammenfassen. Die wässerigen Lösungen der Säuren, Basen und Salze haben ferner die Eigenschaft, den elektrischen Strom zu leiten (S. 134). Gleichzeitig beobachtet man bei diesen „Elektrolyten“ einen höheren osmotischen Druck (S. 37), als sich aus ihrer Molekulargröße berechnet. Man erklärt sich diese sehr merkwürdigen Erscheinungen durch Spaltung in elektrisch geladene Teilchen oder Ionen (S. 38), denen diese außerordentliche Reaktionsfähigkeit zukommt. So ist z. B. die Salpetersäure imstande, unter gewissen Bedingungen nach der Gleichung



zu zerfallen unter Bildung eines positiven Wasserstoffions  $\text{H}$  und eines negativen zusammengesetzten Ions  $-\text{NO}_3$ . Die Wasserstoffionen werden durch den elektrischen Strom zur Kathode (S. 106) geführt und dort im metallischen Zustande (S. 110) abgeschieden, soweit sie sich nicht durch Polymerisation (S. 42) in Wasserstoffgas verwandeln nach der Gleichung:



Das zusammengesetzte Ion  $-\text{NO}_3$  wandert zur Anode, ist aber ebenfalls sehr unbeständig; meist reagiert es mit dem vorhandenen Wasser unter Entwicklung von Sauerstoffgas nach der Gleichung:



Der Name „Säure“, *Acidum*, stammt aus einer sehr frühen Periode unserer Wissenschaft und wurde zunächst für Körper von gewissen, mehr äußerlichen, gemeinsamen Charakteren gebraucht, zu welchen vor allem der saure Geschmack, wie wir ihn beispielsweise am Essig und saurem Obste in milderer Weise, in sehr intensivem, ätzendem Grade dagegen an unserer Salpetersäure und andern starken Säuren beobachten, weiterhin aber auch die Eigenschaft gehörte, gewisse blaue pflanzliche Farbstoffe, z. B. Lackmusfarbstoff, rot zu färben. In der That dienen uns diese beiden Eigenschaften auch heute noch als wertvolle Erkennungsmittel für gewisse

Säuren,  
Basen und  
Salze.

Gemeinsame  
Eigenschaf-  
ten der  
Säuren.



Typische  
Eigenschaf-  
ten der  
Basen.

Säuren; allein sie erschöpfen den Begriff der Säure durchaus nicht, ja sie sind nicht einmal ein notwendiges Attribut derselben, da es Säuren giebt, welchen beide Charaktere abgehen. Als wesentlichstes Attribut einer Säure erscheint das Vermögen, bei ihrer Einwirkung auf gewisse andere, ebenfalls durch gemeinsame Charaktere verbundene Körpergruppen, deren Eigenschaften zu jenen der Säuren in einem gewissen Gegensatze stehen, und welche wir unter der gemeinsamen Bezeichnung Basen (von  $\beta\acute{\alpha}\sigma\iota\varsigma$ , *basis*, die Grundlage) zusammenfassen, sich damit zu neutralisiren oder zu sättigen, d. h. in neue Körper umzusetzen, in welchen die gegensätzlichen Charaktere beider Körpergruppen sich mehr oder weniger vollständig ausgeglichen oder aufgehoben haben, und welche daher weder Säuren noch Basen mehr sind. Solche neuen, durch die Wechselwirkung von Säuren und Basen entstandenen Körper nennen wir Salze.

Sowie viele Säuren sauren Geschmack und die Fähigkeit besitzen, blaue Pflanzenfarben rot zu färben, so giebt es Basen, welche in wässriger Lösung einen Geschmack wahrnehmen lassen, den man als „laugenhaft“ bezeichnet, ein Ausdruck, welcher von dem bekannten Geschmacke der Seifensiederlauge, welche in der That eine Auflösung einer starken Base darstellt, hergeleitet ist. Die Basen besitzen fernerhin niemals die Eigenschaft der Säuren, blaue Pflanzenfasern rot zu färben, aber häufig, wenn es starke in Wasser lösliche sind, die entgegengesetzte, d. h. sie führen die durch Säuren geröteten, blauen Farbstoffe wieder in Blau zurück und färben außerdem den gelben Farbstoff der Curcumawurzel braun, den violetten des Veilchensaftes grün, während letzterer Farbstoff durch Säuren ebenfalls rot gefärbt wird. Auch hier sind diese Eigenschaften unter gewissen Bedingungen wertvolle Erkennungsmittel; aber sie gehören nicht notwendig zum Begriff der Basis, da es eben unzweifelhaft Basen giebt, welche sie nicht zeigen.

Reagens-  
papiere.

Saure Reak-  
tion.

Basische  
Reaktion.

Neutrale  
Reaktion.

Wenn es sich darum handelt, zu entscheiden, ob in einer Flüssigkeit freie Basen oder freie Säuren von den angegebenen, auf Pflanzenfarbstoffe bezüglichen Charakteren enthalten sind oder nicht, so wendet man Streifen ungeleimten Papiers an, die mit blauer, ferner mit durch Säuren geröteter Lackmustinktur, und mit gelber Curcumatinktur (einer weingeistigen Auflösung des Farbstoffs der Curcumawurzel) getränkt und hierauf getrocknet sind. Solche Papiere nennt man Reagenspapiere. Taucht man in eine Flüssigkeit, welche nur die geringste Menge einer stärkeren, freien Säure enthält, ein blaues Lackmuspapier, so wird dasselbe rot gefärbt, und von Flüssigkeiten, die sich so verhalten, sagt man, sie besäßen saure Reaktion. Bringt man dagegen in Flüssigkeiten, die eine gewisse Menge einer stärkeren freien Base enthalten, rotes (durch Säuren gerötetes) Lackmuspapier, so wird es wieder blau, und man sagt von der Flüssigkeit, sie reagire basisch, sie besitze basische Reaktion, ebenso, wenn durch die fragliche Flüssigkeit gelbes Curcumapapier braun gefärbt wird. Von Flüssigkeiten, die ebensowohl rotes wie blaues Lackmus- und gelbes Curcumapapier unverändert lassen, sagt man endlich: sie reagirten neutral (neutrale Reaktion). Viele Salze verhalten sich so.

Bringt man in eine Auflösung des blauen Lackmusfarbstoffs etwas Essig, so nimmt die Flüssigkeit eine rote Farbe an; fügt man nun aber sehr vorsichtig Seifensiederlauge (Natronlauge) hinzu, so kommt ein Punkt, wo die rote Farbe der Lösung wieder in Blau übergeht. Hat man nicht mehr Lauge zugesetzt, als gerade nötig war, um die Farbenveränderung hervorzubringen, so läßt nun diese Flüssigkeit blaues und rotes Lackmus- sowie gelbes Curcumapapier vollkommen unverändert, und beim Abdampfen derselben krystallisirt ein vollkommen neuer Körper: ein Salz aus, welches wir essigsaures Natrium oder Natriumacetat nennen; dieses Salz zeigt

keine der Eigenschaften des Essigs und keine der Lauge mehr; es schmeckt weder sauer noch laugenhaft, sondern kühlend salzig, und seine wässrige Lösung reagiert neutral.

Betrachten wir nun aber Säuren und Salze etwas eingehender vom Standpunkte unserer Kenntnisse der chemischen Zusammensetzung derselben, so finden wir, daß die Säuren, aus welchen Elementen immer sie sonst bestehen mögen, unter allen Umständen Wasserstoff, und zwar ein oder mehrere Atome dieses Elementes enthalten. Wir beobachten ferner, daß, wenn Säuren durch Basen gesättigt, d. h. in Salze verwandelt werden, dieser Wasserstoff entweder ganz oder zum Teil austritt, und in den gebildeten Salzen nun an Stelle des ausgetretenen Wasserstoffs Atome eines Metalles oder eines metallähnlichen Körpers enthalten sind. Der Übergang einer Säure in ein Salz besteht demnach, vom Standpunkte der chemischen Zusammensetzung beider Arten von Körpern, in der völligen oder teilweisen Vertretung, oder dem Ersatze des Wasserstoffs der Säure durch Metalle oder metallähnliche Körper. Der Begriff der Säure setzt die Gegenwart durch Metalle vertretbaren Wasserstoffs, der Begriff des Salzes eine Säure voraus, deren Wasserstoff ganz oder zum Teil durch Metalle ersetzt ist.

Alle Säuren enthalten durch Metalle vertretbaren Wasserstoff.

Salze sind Säuren, deren Wasserstoff durch Metalle oder metallähnliche Körper ersetzt ist.

Je nachdem die Säuren ein oder mehrere Atome Wasserstoff enthalten, welche durch Metalle ersetzbar sind, bezeichnet man sie als einbasische oder mehrbasische Säuren. Vergleichen wir folgende Formeln:

$\text{HNO}_3$ , Salpetersäure,

$\text{H}_2\text{SO}_4$ , Schwefelsäure,

$\text{H}_3\text{PO}_4$ , Phosphorsäure,

so ergibt sich, daß die Salpetersäure als eine einbasische, die Schwefelsäure dagegen als eine zweibasische, die Phosphorsäure als eine dreibasische Säure zu bezeichnen ist.

Basen sind die Verbindungen der Metallatome oder metallähnlicher Atomgruppen mit Hydroxyl, OH, in denen dieses Hydroxyl durch Säurereste ersetzbar ist. Man unterscheidet einsäurige und mehrsäurige Basen, je nachdem die Basen ein oder mehrere wirksame Hydroxyle enthalten. Von den Verbindungen:

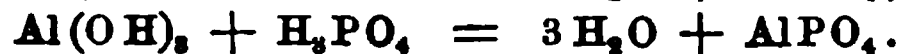
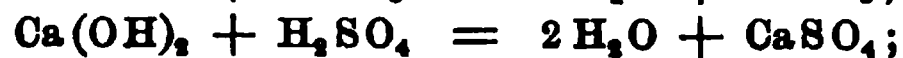
$\text{KOH}$ , Kalihydrat,

$\text{Ca(OH)}_2$ , Kalkhydrat,

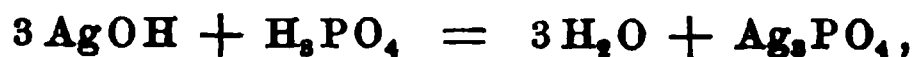
$\text{Al(OH)}_3$ , Thonerdehydrat,

ist die erste eine einsäurige, die zweite eine zweisäurige, die letzte aber eine dreisäurige Base.

Bildet eine Säure mit einer Base ein neutrales Salz, so vereinigt sich jedes ersetzbare Wasserstoffatom der Säure mit einem ersetzbaren Hydroxyl der Base und tritt als Wasser aus; das Metall verbindet sich dagegen mit dem Säurerest und erzeugt das Salz:



Diese drei Salze sind als Salpeter, als Gips und als Aluminiumphosphat bekannt. Eine mehrbasische Säure bindet mehrere Moleküle einer einsäurigen Base, wenn sie damit ein neutrales Salz bildet:



ebenso neutralisirt eine mehrsäurige Base mehrere Moleküle einer einbasischen Säure:

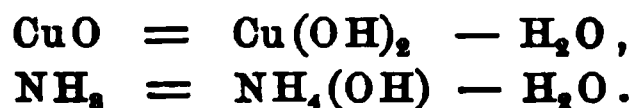


Neutrale Salze mehrbasischer Säuren mit mehrsäurigen Basen müssen eine recht komplizierte Konstitution besitzen, wenn die Anzahl der Hydroxyle der Base in einem weniger einfachen Verhältnis zu der Anzahl der Wasserstoffatome der Säure steht: so bildet z. B. das viersäurige Zinnoxid mit der dreibasischen Phosphorsäure das hochmolekulare Salz  $\text{Sn}_3(\text{PO}_4)_4$ . Dieser Umstand ist wichtig für das Verständnis der Bildung der Alaune (vergl. bei Aluminium) und vieler anderer Doppelsalze.

Eine seit alter Zeit her eingewurzelte, weniger scharfe Auffassung der chemischen Vorgänge hat zu dem Gebrauche geführt, Substanzen, welche aus Säuren oder aus Basen durch Wasseraustritt entstehen, ebenfalls noch als Säuren oder als Basen zu bezeichnen, weil solche Substanzen bei der Einwirkung von Wasser wieder in Säuren bzw. in Basen überzugehen vermögen und daher bei Gegenwart von Wasser sich chemisch häufig noch wie Säuren, bzw. wie Basen verhalten.

Was die Säuren anbetrifft, so kann diese veraltete Anschauungsweise auch sprachlich als überwunden gelten; selbst diejenigen wasserstofffreien Verbindungen, welche sich mit jeder Spur von Feuchtigkeit mit größter Begierde zu starken Mineralsäuren vereinigen, wie das Stickstoffpentoxid  $\text{N}_2\text{O}_5$  oder das Schwefeltrioxid  $\text{SO}_3$ , werden nie mehr als Säuren, sondern als Säureanhydride bezeichnet. Nur bei einigen sehr unbeständigen Säuren ist man in dieser Hinsicht noch inkonsequent, und bezeichnet das Anhydrid als „Säure“. So erklären sich die alten Namen Kieselsäure, Kohlensäure, Zinnsäure, Chromsäure, Osmiumsäure für Siliciumdioxid, Kohlendioxid, Zinn-dioxid, Chromtrioxid, Osmiumtetroxid. Diese alten Bezeichnungen können zu einer Verwechselung kaum Veranlassung geben, da die entsprechenden wirklichen Säuren im freien Zustande gar nicht beständig sind. So wird sich etwas Erhebliches gegen solche historisch begründete Namen nicht einwenden lassen und man wird sie weiter bestehen lassen müssen, da sie vor den rationellen Bezeichnungen den Vorzug der Kürze haben.

Noch weit weniger konsequent ist unsere Nomenklatur hinsichtlich derjenigen Körper, welche wir Basen nennen. Hier werden als basisch im weiteren Sinne sämtliche Körper bezeichnet, welche sich aus basischen Hydroxyden durch Wasserabspaltung bilden und infolgedessen bei Gegenwart von Säuren Salze zu bilden vermögen. So kommt es denn, daß vollkommen heterogene Substanzen, wie z. B. die Sauerstoffverbindungen von Schwermetallen und die Wasserstoffverbindungen des Stickstoffs, als Basen bezeichnet werden, weil sie als die Anhydride basischer Hydroxyde aufgefaßt werden können:



Haftenergie  
für elektri-  
sche La-  
dung.

Warum gerade in wässrigen Lösungen ein Zerfall der Säuren, Basen und Salze in Ionen stattfindet, erklärt man sich durch die hohe Dielektrizitätskonstante des Wassers, welche das Nebeneinanderbestehen positiv und negativ geladener Teilchen in einer und derselben Lösung ermöglichen soll. Den Metallen und dem Wasserstoff schreibt man eine starke „Haftenergie“ für positive Elektrizität zu, den Metalloiden, dem Hydroxyl  $-\text{OH}$ , dem Salpetersäurerest  $-\text{NO}_3$  und anderen stark sauerstoffhaltigen zusammengesetzten Ionen eine entsprechende Haftenergie für negative Elektrizität. Wässrige Lösungen, welche freie Wasserstoffionen enthalten, würden danach Säurecharakter aufweisen, während das Vorhandensein von Hydroxylionen den wässrigen Lösungen, z. B. der Alkalien, einen basischen Charakter verleiht. Die Neutralisationswärme von  $13\frac{1}{2}$  bis 14 Kal., welche beim Neutralisieren starker einbasischer Säuren mit starken einsäurigen Basen in verdünnter wässriger Lösung beobachtet wird, rührt nach Ansicht Derjenigen,

welche in verdünnter Lösung einen vollständigen Zerfall in Ionen annehmen, nur von der Vereinigung der Wasserstoffionen mit den freien Hydroxylionen her.

Die Salpetersäure verändert sämtliche oxydirbaren Metalle; die meisten Metalle verwandeln sich dabei in lösliche salpetersaure Salze oder Nitrate; nur einige wenige, wie z. B. das Zinn und das Antimon, gehen unter der Einwirkung der Salpetersäure in unlösliche Hydroxyde über, auf welche die Salpetersäure nicht weiter einwirkt, weil diese sauerstoffreichen Hydroxyde keine basischen, sondern vielmehr saure Eigenschaften besitzen. Nur sehr wenige Metalle, welche wegen ihrer Unveränderlichkeit an der Luft und im Feuer, wegen ihrer außerordentlich geringen Neigung zur Oxydation, ihres hohen Glanzes, ihres hohen Gewichtes und ihrer außergewöhnlichen Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einflüsse jeder Art als Edelmetalle bezeichnet werden, widerstehen nicht nur der lösenden, sondern auch der oxydirenden Wirkung der Salpetersäure vollständig, sie werden von Salpetersäure überhaupt nicht angegriffen. Wenn wir von einigen sehr seltenen Grundstoffen absehen, wird diese Gruppe der Edelmetalle im engeren Sinne nur von den beiden Metallen Gold und Platin gebildet. Das Silber gehört, wie wir gesehen haben, in diesem Sinne nicht zu den edelen Metallen. In der älteren Technik hat die Salpetersäure den Namen Scheidewasser erhalten, weil goldhaltiges Silber, mit Salpetersäure behandelt, unter Hinterlassung des Goldes in Lösung geht.

Der Einwirkung der Salpetersäure widerstehen nur die Edelmetalle.

Scheidewasser.

Unter bestimmten Umständen können gewisse Metalle, welche durch ganz verdünnte Salpetersäure, ja schon durch Wasser mehr oder weniger schnell angegriffen werden, der Einwirkung konzentrierter Salpetersäure anscheinend völlig widerstehen. Diese Metalle, von denen namentlich das Eisen und das Aluminium zu nennen sind, wird Niemand zu den edelen Metallen rechnen. In der That hat sich denn auch bei näherer Untersuchung herausgestellt, daß diese Unangreifbarkeit oder Passivität des Eisens und Aluminiums darauf beruht, daß sich das Aluminium schon an der Luft, das Eisen beim Eintauchen in Salpetersäure von bestimmter Konzentration mit einem Häutchen eines unlöslichen Oxyds bedeckt, welches die weitere Einwirkung der Säure verhindert. Sobald es gelingt, diese schützende Haut von dem Metall auf die eine oder andere Weise zu entfernen, so tritt sehr lebhaftere Einwirkung ein, welche zur Oxydation und Auflösung des Metalles führt.

Organische Stoffe werden ebensowohl von konzentrierter, als von verdünnter Säure angegriffen, gewisse organische Farbstoffe, z. B. Indigolösung, entfärbt; bei der verdünnten Säure und in der Hitze ist es vorzugsweise die kräftig oxydirende Wirkung der Salpetersäure, die eine lebhaftere Reaktion, ja nicht selten Entzündung hervorruft. Sehr starke Salpetersäure wirkt dagegen, namentlich bei niedriger Tempe-

Wirkung der Salpetersäure auf organische Substanzen.

ratur, auf wasserstoffhaltige organische Verbindungen nitrirend (S. 145) ein, indem nach der allgemeinen Gleichung

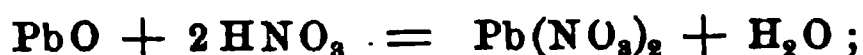


Wasserstoff durch die Atomgruppe  $-NO_2$  ersetzt wird. So bildet sich z. B. die Pikrinsäure (S. 170) aus Phenol und die Schiefsbaumwolle aus Zellstoff.

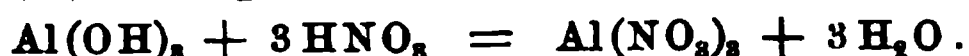
Nitrate.

Die Salpetersäure ist eine sehr starke Säure und zeigt große Neigung, sich mit Metalloxyden unter Wasseraustritt zu salpetersauren Salzen zu verbinden, welche jetzt meist als Nitrate bezeichnet werden. Die näheren Eigenschaften dieser Nitrate können natürlich erst bei den Metallen beschrieben werden, von denen sie sich ableiten. Indessen sollen hier die allgemeinen Reaktionen, nach denen sich die Nitrate bilden, sowie diejenigen Eigenschaften, durch die sie sich von andern Salzen unterscheiden und an denen sie erkannt werden können, kurz erwähnt werden. Wir haben bereits besprochen, in wie verschiedener Weise die Salpetersäure als oxydirendes Agens auf Metalle einwirken kann. Alle derartigen Fälle lassen sich aber unter der gemeinsamen Vorstellung zusammenfassen, daß das Metall unter Bildung niederer Stickoxyde in sein Oxyd oder Hydroxyd umgewandelt wird, welches dann auf unveränderte Salpetersäure unter Wasseraustritt einwirkt. Wollen wir also ein Nitrat ohne übermäßigen Salpetersäureverbrauch darstellen, so behandeln wir nicht das Metall, sondern sein Oxyd oder Hydroxyd mit der Säure. Die Darstellung des Bleinitrats z. B. erfolgt durch Lösung von Bleiglätte (Bleioxyd) in Salpetersäure:

Darstellung der Nitrate.



Aluminiumnitrat erzeugt man durch Eintragen von Thonerde (Aluminiumhydroxyd) in Salpetersäure:



Eigenschaften der Nitrate.

Alle Nitrate sind in Wasser löslich; es ist dies eine sehr bemerkenswerte Eigenschaft der Salpetersäure, durch die sie sich von andern Säuren ganz charakteristisch unterscheidet. Von den meisten Säuren kennen wir Salze, welche ganz unlöslich oder doch wenigstens außerordentlich schwer löslich sind in Wasser, und solche Salze sind dann von besonderer Wichtigkeit für die analytische Abscheidung und Bestimmung dieser Säuren. Da die Salpetersäure solche schwer löslichen Salze nicht bildet, so ist ihre Abscheidung auf diesem Wege nicht möglich; um die Salpetersäure aus einem Gemische abzuscheiden und ihre Menge durch Wägung ermitteln zu können, muß man sie daher erst durch Reduktion in Ammoniak überführen, welches sich, wie wir sehen werden, sehr leicht isoliren und in Form einer schwer löslichen Verbindung fällen läßt, also sowohl maßanalytisch als auch gewichtsanalytisch bequem bestimmt werden kann.

Einige Salze der Salpetersäure, wie z. B. das Bleinitrat und das Kupferniträt, reagiren sauer und wirken schon in wässriger Lösung,

ähnlich wie die freie Säure, als kräftige Oxydationsmittel. Andere Salze, wie z. B. das Kaliumnitrat (der gewöhnliche Salpeter), reagiren neutral und zeigen in wässriger Lösung keine Neigung, Sauerstoff abzugeben. Erhitzt man dagegen solche neutralen Nitrate mit brennbaren Substanzen auf hohe Temperatur, so verbrennen die letzteren auf Kosten des Nitratsauerstoffs auch bei Luftabschluss mit außerordentlicher Lebhaftigkeit unter Verpuffung oder Explosion. Dieser Umstand, auf welchem die Wirkung des Schießpulvers und vieler anderer Brisanzstoffe beruht, war schon lange vor der Entdeckung des Sauerstoffs bekannt (vergl. die Ansicht von Georg Ernst Stahl über den Ersatz der Luft durch Salpeter bei der Verbrennung, S. 87).

Die Produktion von Salpetersäure beträgt in allen Industriestaaten zusammengenommen mehr als 100 000 Tonnen jährlich. Reichlich ein Viertel davon dient zur Schwefelsäurefabrikation, ein sehr erheblicher Teil ferner zur Darstellung der Nitrate des Ammoniums, Glycerins und der Cellulose, welche für das rauchschwache Pulver und andere Explosivstoffe in sehr großer Menge gebraucht werden. Eine außerordentlich große Menge von Salpetersäure konsumirt auch die Industrie der organischen Farbstoffe und Medikamente zur Nitrierung von Kohlenwasserstoffen und andern Kohlenstoffverbindungen. Eine nennenswerte Menge der Säure wird auch in der Edelmetallindustrie zur Bereitung von Königswasser zum Lösen von Gold oder Platin, zur Darstellung von Silbernitrat, Kupfernitrat, Bleinitrat u. s. w. gebraucht. Die verschiedenen Zwecke, zu denen kleinere Mengen von Salpetersäure praktische Anwendung finden, sind so zahlreich, daß sie nicht einzeln aufgeführt werden können. Nitrate dienen in großen Massen zu landwirtschaftlichen Zwecken. Die Pflanzen assimiliren die ihnen in solcher Form dargebotene Salpetersäure sehr leicht, reduzieren sie und bilden daraus die zahlreichen organischen Stickstoffverbindungen, welche im Leben der Pflanze eine ungemein wichtige Rolle spielen und den Tieren zur Nahrung und zum Aufbau ihres Körpers unentbehrlich sind. Bleiben die Nitrate zu lange unverbraucht im Boden, so liegt die Gefahr vor, daß sie durch die Wirkung salpeterzerstörender Bakterien (S. 144) dem Landwirt wieder verloren gehen. Man pflegt daher den Pflanzen nicht mehr Nitratstickstoff zuzuführen, als sie sofort assimiliren können.

Verwendung der Salpetersäure.

Salpetersäure kommt meist nur im verdünnten Zustande in Glasballons zum Versand, da der Transport größerer Mengen der wasserfreien Säure mit Gefahr verbunden ist. Zerbricht nämlich ein Ballon mit Salpetersäure, so gerät regelmäßig der ganze Waggon, in dem die Säure stand, in Brand. Da nun aber die Sprengtechnik und die Teerfarbenindustrie eine möglichst wasserfreie Säure brauchen, so mischt man die Säure vor dem Versand mit etwa dem gleichen Volumen konzentrierter Schwefelsäure. Diese Mischsäure kann in eisernen Bassinwagen oder eisernen Fässern sehr bequem verschickt werden.

Transport von Salpetersäure.



Prüfung auf  
Gehalt und  
Reinheit.

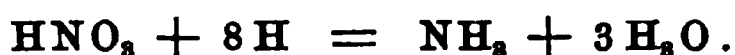
Man prüft die Salpetersäure auf ihren Gehalt durch Bestimmung des spezifischen Gewichtes und durch Ermittlung der zur Neutralisation eines bestimmten Quantum erforderlichen Alkalimenge. Beide Methoden haben nur Wert für eine nahezu reine Salpetersäure, denn wenn die Salpetersäure z. B. mit konzentrierter Schwefelsäure versetzt ist, so wird ihr spezifisches Gewicht und ihr Titer (vergl. S. 142) hoch, ihr Handelswert aber niedrig sein. Mit der Gehaltsprüfung muß daher stets eine Reinheitsprüfung Hand in Hand gehen. Käufliche Salpetersäure enthält oft außer niederen Oxyden des Stickstoffs Schwefelsäure, Chlor, Jodsäure, Eisen, Arsen, Kalk. Die Säure darf beim Abdampfen (10 ccm) auf dem Wasserbade keinen wägbaren Rückstand hinterlassen, mit Silbernitratlösung (Chlor), überschüssigem Ammoniak, Schwefelammonium und Ammoniumoxalat (Schwermetalle und Erden) keine Niederschläge geben.

Nachweis.

Eine konzentrierte Salpetersäure wird leicht daran erkannt und von andern Säuren unterschieden, daß sie der Haut und andern organischen Körpern eine gelbe Farbe verleiht, welche durch Waschen mit Alkalien noch intensiver hervortritt. Nicht nur das Phenol (S. 168), sondern auch viele andere organische Stoffe werden nämlich durch Salpetersäure in einen gelben Wollfarbstoff, die Pikrinsäure, übergeführt. Die empfindlichste Farbenreaktion der Salpetersäure, welche sich zum Nachweis von Spuren von Salpetersäure, z. B. im Trinkwasser, eignet, ist diejenige mit Diphenylamin. Man löst die Probe in einer erkalteten Mischung von 15 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 5 ccm Wasser und fügt einen Tropfen einprozentige alkoholische Diphenylaminlösung hinzu. Bei Gegenwart kleiner Mengen von Salpetersäure tritt sofort eine intensiv dunkelblaue Färbung ein. Diese Färbung, welche auf einer Oxydation des Diphenylamins beruht, wird freilich auch durch einige andere starke Oxydationsmittel hervorgerufen. Versetzt man eine Salpetersäure oder Nitrate enthaltende Flüssigkeit (5 ccm) in einem Reagirrohre mit konzentrierter Schwefelsäure (5 ccm), schüttelt unter äußerer Kühlung mit Wasser um und läßt nun vorsichtig ohne Umschütteln eine konzentrierte Eisenvitriollösung (5 ccm) so zufließen, daß sie als eine getrennte Schicht über dem Säuregemische steht, so zeigt sich an der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeiten eine dunkelbraune, bei sehr kleinen Mengen von Salpetersäure rötliche Zone. Diese Reaktion ist charakteristisch für höhere Oxyde des Stickstoffs.

Bestimmung der  
Salpetersäure.

Zur quantitativen Bestimmung der Salpetersäure reduziert man eine gewogene Probe bei Gegenwart überschüssiger Natronlauge mit Aluminium, wobei sie in Ammoniak übergeht:



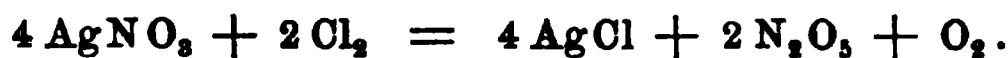
Die zur Reduktion der Salpetersäure verbrauchte Menge von Wasserstoff wird nicht im Gaszustande entwickelt, daher kann man bei Anwendung einer gewogenen Menge von Aluminium schon durch Messen des gebildeten Gases auf die Menge der vorhandenen Salpetersäure schließen. Genauer ist es aber, die Menge des gebildeten Ammoniaks zu bestimmen (vergl. bei Ammoniak).

### Stickstoffpentoxyd, $\text{N}_2\text{O}_5$ .

*Synonyma: wasserfreie Salpetersäure (veraltet); Salpetersäureanhydrid.*

Molekulargewicht  $\text{N}_2\text{O}_5 = 107,26$ . Schmelzpunkt  $+ 30^\circ$ . Siedepunkt gegen  $50^\circ$ . Zusammensetzung: 74,02 Prozent Sauerstoff und 25,98 Prozent Stickstoff.

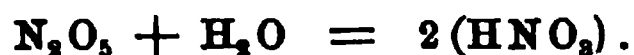
Wenn man auf vollkommen trockenes salpetersaures Silber:  $\text{AgNO}_3$ , ein Salz, welches an Stelle des Wasserstoffatoms der Salpetersäure 1 Atom Silber enthält, vollkommen trockenes Chlorgas einwirken läßt, so bildet sich Chlorsilber:  $\text{AgCl}$ , und Salpetersäureanhydrid:  $\text{N}_2\text{O}_5$ , während 1 Atomgewicht Sauerstoffgas, vermengt mit etwas überschüssigem Sauerstoff und Stickstoffdioxyd, die von einer partiellen Zersetzung des Salpetersäureanhydrids selbst herrühren, entweichen. Den Vorgang drückt nachstehende Formelgleichung aus:



Man erhält übrigens auch auf andere Weise Salpetersäureanhydrid, so namentlich zweckmäßiger und bequemer, indem man bei starker Abkühlung Phosphorsäureanhydrid und reine Salpetersäure (71 g Phosphorsäureanhydrid und 63 g Salpetersäure) mischt, und das teigartige Gemisch aus einer geräumigen Retorte bei gelinder Wärme destilliert. In der stark abgekühlten Vorlage erhält man direkt Krystalle des Anhydrids. Auch durch Einwirkung von Nitrylchlorid  $\text{NO}_2\text{Cl}$  (vergl. bei Chlor) auf salpetersaures Silber kann Salpetersäureanhydrid erhalten werden.

Das Salpetersäureanhydrid stellt farblose, glänzende Krystalle dar, deren Grundform ein gerades Prisma mit rhombischer Basis ist. Dieselben schmelzen schon bei einer Temperatur von  $+29^\circ$  bis  $30^\circ$ , und die so erhaltene Flüssigkeit siedet bei einer Temperatur, die zwischen  $+45^\circ$  bis  $50^\circ \text{C.}$  liegt, wobei bereits eine teilweise Zersetzung stattfindet. Stärker erhitzt, zerfällt es in Sauerstoff und Stickstoffdioxyd. Das Anhydrid verdunstet rascher, als es aus der Luft Wasser anzieht; längere Zeit in zugeschmolzenen Glasröhren aufbewahrt, schmelzen die Krystalle, und es findet Explosion statt.

Wasser vereinigt sich damit unter Erwärmung und ohne Gasentwicklung zu Salpetersäure:



Trockenes Ammoniak zersetzt es sehr rasch. Metalle greift das Salpetersäureanhydrid wenig an, oxydirt dagegen Schwefel und Phosphor mit großer Heftigkeit. In konzentriertester Salpetersäure löst es sich in bestimmten Verhältnissen; aus dieser Lösung krystallisiert beim Erkalten eine Verbindung von Salpetersäure mit Salpetersäureanhydrid:  $2(\text{HNO}_3), \text{N}_2\text{O}_5$ , die bei gewöhnlicher Temperatur eine farblose Flüssigkeit vom spezifischen Gewichte 1,642 bei  $+18^\circ$  darstellt, bei  $-5^\circ$  krystallinisch erstarrt und sich bei der Destillation, sowie beim Aufbewahren zersetzt.

## Stickstoffdioxyd, $\text{NO}_2$ .

*Synonyma:* Untersalpetersäure, Stickstofftetroxyd, Stickstoffperoxyd; Азотная Окись (*asotnaja okisj*, russ.).

Molekulargewicht  $\text{NO}_2 = 45,69$ ;  $\text{N}_2\text{O}_4 = 91,38$ . Schmelzpunkt  $-9^\circ$ . Siedepunkt  $+22^\circ$ . Prozentische Zusammensetzung: 69,50 Prozent Sauerstoff, 30,51 Prozent Stickstoff.

Stickstoffdioxyd entsteht, wenn man durch ein Gemisch von 1 Volumen Stickstoff und 2 Volumen Sauerstoff elektrische Funken schlagen läßt:



wenn man Stickoxyd mit seinem halben Volumen Sauerstoffgas vermengt:





und, wie wir bereits wissen (S. 161), bei einer Reihe von Reaktionen aus Salpetersäure durch Reduktion.

Darstellung. Man stellt das Dioxyd durch Erhitzen von Bleinitrat dar, welches nach der Gleichung

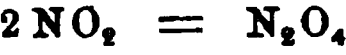


in Stickstoffdioxyd, Bleioxyd und Sauerstoffgas zerfällt. Durch Abkühlung der Vorlage mit Eis und Kochsalz wird das gasförmig entweichende Stickstoffdioxyd verdichtet.

Wohlfeiler und zweckmäßiger übergießt man erbsengroße Stücke von Arsentrioxyd mit verdünnter Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,393 und leitet die beim mäßigen Erwärmen sich reichlich bildenden roten Dämpfe in eine durch Kältemischung gekühlte Vorlage. Das so in sehr reichlicher Menge erhaltene Stickstoffdioxyd ist freilich nicht rein, sondern enthält Stickstoffsquioxyd  $\text{N}_2\text{O}_3$ ; letzteres geht aber sehr leicht beim Einleiten von Sauerstoffgas in das Dioxyd über, welches dann durch Destillation gereinigt wird.

Eigenschaften des Stickstoffdioxyds.

Stickstoffdioxyd bildet bei  $140^\circ$  und bei höherer Temperatur ein schwarzrotes Gas vom specifischen Gewicht 22,4, bezogen auf Wasserstoff als Einheit, ist also etwa anderthalbmals so schwer als Luft von der gleichen Temperatur. Beim Abkühlen unterhalb  $140^\circ$  wird die Farbe des Gases heller und diese Farbenveränderung ist von einer Kontraktion begleitet. Bei  $27^\circ$  ist das Stickstoffdioxyd noch dampfförmig, aber nun nicht  $1\frac{1}{2}$ , sondern fast dreimal so schwer (genauer  $2\frac{1}{2}$  mal so schwer) als Luft von gleicher Temperatur. Dies hat seinen Grund darin, daß sich das Stickstoffdioxyd, wie schon auf Seite 155 erwähnt, polymerisirt. Aus zwei Molekülen Stickstoffdioxyd entsteht nach der Gleichung

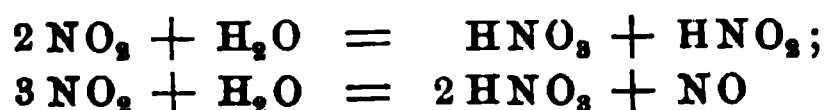


ein Molekül Stickstofftetroxyd. Infolge dieses Umstandes benutzt man vielfach den Namen Stickstoffperoxyd für den nur noch teilweise aus Dioxyd, zum Teil aber aus polymerisirtem Dioxyd (Tetroxyd) bestehenden Dampf. Nach Deville und Troost ist der Dampf des Peroxyds bei verschiedenen Temperaturen in folgender Weise zusammengesetzt.

Tabelle über die Zusammensetzung des Stickstoffperoxyds bei verschiedenen Temperaturen.

Temperatur	100 ccm Stickstoffperoxyd enthalten	
	Stickstoffdioxyd $\text{NO}_2$	Stickstofftetroxyd $\text{N}_2\text{O}_4$
26,7°	20,00	80,00
60,2°	50,04	49,96
100,1°	89,23	20,77
135,0°	98,96	1,04
140,0°	100,00	0,00

Der Dampf des Stickstoffperoxyds hat einen erstickenden Geruch, ist außerordentlich giftig, wirkt ätzend und färbt die Haut gelb, in ähnlicher Weise, wie dies die Salpetersäure thut. Bei der Einwirkung von Wasser verwandelt sich nämlich das Stickstoffperoxyd teilweise in Salpetersäure; in der Kälte entsteht dabei salpetrige Säure, in der Wärme Stickoxyd, so daß wir diese Umsetzungen durch die Gleichungen

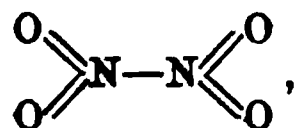


ausdrücken können.

Bei 22° verflüssigt sich das Stickstoffperoxyd zu einer rotbraunen Flüssigkeit, welche beim weiteren Abkühlen immer heller, schließlich ganz farblos wird. Eine Färbung scheint daher nur dem Stickstoffdioxyd

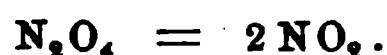


zuzukommen, in welchem das Stickstoffatom vierwertig auftritt: das Stickstofftetroxyd



in welchem der Stickstoff, wie in der Salpetersäure, fünfwertig ist, erscheint ebenso farblos, wie die reine Salpetersäure.

Stickstofftetroxyd,  $\text{N}_2\text{O}_4$ , bildet farblose, prismatische Krystalle, die bei — 9° zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen, welche bis 0° beständig ist. Höher erwärmt, färbt sich die Flüssigkeit erst schwach grünlichgelb, wird bei + 10° rein gelb, bei 15° orangerot und beim Siedepunkte (22°) braunrot, indem sich mit steigender Temperatur steigende Mengen des intensiv gefärbten Dioxyds bilden nach der Gleichung



Stickstoffperoxyd ist, wie die Salpetersäure, in welche es so leicht übergeht, ein starkes Oxydationsmittel; Metalle werden dadurch leicht oxydirt. Einige Metalle scheinen jedoch, wenn sie in fein verteiltem Zustande mit trockenem Stickstoffdioxyd zusammengebracht werden, die Fähigkeit zu besitzen, das Dioxyd als solches zu absorbieren. So nimmt z. B. nach Sabatier und Senderens das Kupfer etwa das Tausendfache seines Volumens an Stickstoffdioxyd bereits bei 30° auf und bildet damit unter spontaner Erwärmung eine braune Nitroverbindung. Nach Thomas wird das Stickstoffperoxyd auch von einigen wasserfreien Metallchloriden aufgenommen (vergl. bei Wismutchlorid).

Unter dem Namen rote, rauchende Salpetersäure, *Acidum nitricum fumans*, versteht man eine dunkelrote, kaum durchsichtige, dicke gelbe Dämpfe an der Luft ausstoßende Flüssigkeit, die keine reine chemische Verbindung, sondern ein Gemenge von Salpetersäure und von Stickstoffdioxyd: sogenannter Untersalpetersäure (s. w. u.) darstellt. Sie findet als energisches Oxydationsmittel eine wenngleich beschränkte Anwendung (über ihre Darstellung vergl. S. 186).

Eigenschaften des Stickstofftetroxyds,  $\text{N}_2\text{O}_4$ .

Rote, rauchende Salpetersäure ist eine Zersetzung von Stickstoffdioxyd in Salpetersäure.

## Stickstoffsesquioxyd, $\text{N}_2\text{O}_3$ .

*Synonyma: Stickstofftrioxyd, Salpetrigsäureanhydrid.*

Molekulargewicht 75,50. Spezifisches Gewicht: unbekannt. Prozentische Zusammensetzung: 68,12 Prozent Sauerstoff, 36,88 Prozent Stickstoff.

### Bildung.

Stickstoffsesquioxyd entsteht bei der Oxydation der untersalpetrigen Säure und des Hydroxylamins, sowie bei der Reduktion der Salpetersäure, z. B. durch Erhitzen von Salpetersäure mit Stärkemehl. Man gewinnt es durch Zersetzen konzentrierter Nitritlösungen (siehe unten bei salpetriger Säure) mit Schwefelsäure oder durch Einwirkung von Wasser auf flüssiges Stickstofftetroxyd  $\text{N}_2\text{O}_4$ .

### Darstellung.

In eine 20prozentige wässrige Natriumnitritlösung läßt man konzentrierte Schwefelsäure eintropfen, trocknet das entweichende Gas (welches auf die sonst üblichen Trockenmittel chemisch einwirkt) durch ein Rohr mit Calciumnitrat und ein sich daran anschließendes Rohr mit Phosphorpentoxyd und leitet das so ganz wasserfrei erhaltene, aus einem Gemisch von Stickoxyd und Stickstoffdioxyd bestehende Gas in eine auf  $-20^\circ$  abgekühlte Vorlage, wobei es sich zu flüssigem Stickstoffsesquioxyd verdichtet:



Oder man kühlt 92 g Stickstofftetroxyd  $\text{N}_2\text{O}_4$  auf  $-20^\circ$  ab und tropft aus einem zur feinen Spitze ausgezogenen Hahntrichter 45 ccm Wasser zu. Es bilden sich zwei grüne Schichten; man erwärmt allmählich auf  $+28^\circ$ , wobei ein braunes Gasgemisch entweicht, welches in der schon beschriebenen Weise getrocknet und verdichtet wird.

### Eigenschaften.

Das Stickstoffsesquioxyd bildet bei sehr niedrigen Temperaturen eine rein indigoblaue, leicht bewegliche Flüssigkeit, welche auch bei  $-82^\circ$  noch nicht erstarrt. Sie ist nur in einer Kältemischung beständig und zersetzt sich, sobald man sie aus der Kältemischung herausnimmt. Schon bei  $-10^\circ$  beginnt die äußerst flüchtige Flüssigkeit Spuren dieser Zersetzung zu zeigen, indem ihre indigoblaue Farbe in Schmutzigblau übergeht. Bei  $-2^\circ$  beginnt sich Stickoxyd  $\text{NO}$  zu entwickeln, indem flüssiges Stickstofftetroxyd zurückbleibt:



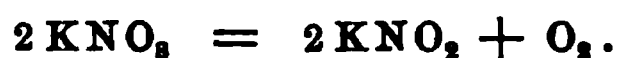
Erwärmt man das Stickstoffsesquioxyd rasch, so gerät es in heftiges Sieden, und die entwickelten roten Dämpfe bestehen aus einem Gemisch von Stickoxyd und Stickstoffperoxyd. In eiskaltem Wasser löst sich Stickstoffsesquioxyd zu einer blauen Flüssigkeit.

## Salpetrige Säure, $\text{HNO}_2$ .

*Synonyma:* *Acidum nitrosum*; *acide nitreux* (franz.); *nitrous acid* (engl.); *Азотистая кислота* (*asotistaja kislota*, russ.).

Molekulargewicht 46,69. Prozentische Zusammensetzung: 68,02 Prozent Sauerstoff, 29,84 Prozent Stickstoff, 2,14 Prozent Wasserstoff.

Eine wässerige, aber gleichzeitig Salpetersäure enthaltende Lösung von salpetriger Säure wird gewonnen, wenn man Stickstoffdioxyd, oder die Dämpfe, die beim Erwärmen von Arsenigsäureanhydrid oder von Stärke mit Salpetersäure entstehen (Gemenge von Stickstoffdioxyd und Salpetrigsäureanhydrid), in kaltes Wasser leitet. Bei gelindem Erwärmen zersetzt sich diese Lösung unter Entwicklung von Stickstoffoxyd. Die Salze der salpetrigen Säure entstehen beim vorsichtigen Schmelzen gewisser salpetersaurer Salze unter Entwicklung von Sauerstoff: Bildung.



Salpetrigsaures Ammonium findet sich in geringer Menge in der atmosphärischen Luft, im Regenwasser und in vielen Quellwässern.

Die salpetrige Säure ist nur in wässriger Lösung und in ihren Salzen bekannt, von denen namentlich das aus Chilisalpeter leicht darstellbare Natriumsalz wegen seiner technischen Bedeutung für die Farbenindustrie und das durch Schwerlöslichkeit ausgezeichnete Silber-  
salz zu merken ist. Auch einige Doppelsalze der salpetrigen Säure haben wegen ihrer Unlöslichkeit analytische Verwendung gefunden. Lösungen der freien salpetrigen Säure zeigen im konzentrierten Zustande blaue Farbe, sind nur in der Kälte beständig und zeichnen sich selbst bei sehr großer Verdünnung durch einen eigentümlichen, an Essigsäure erinnernden Geruch aus. Sie bläuen Jodkaliumstärkepapier sofort sehr intensiv und verwandeln primäre aromatische Basen (siehe unten bei Ammoniak) in Diazoverbindungen. Eigenschaften der salpetrigen Säure und der Nitrite.

Sehr bemerkenswert ist, daß solche wässerige Lösungen von salpetriger Säure nicht nur oxydirend, sondern auch reduzierend, also sauerstoffentziehend zu wirken vermögen, indem sich die salpetrige Säure durch Addition eines nascirenden Sauerstoffatoms in Salpetersäure umwandelt:



So gehen z. B. die in Salpetersäure ganz unlöslichen Superoxyde des Bleies und des Mangans bei Gegenwart von salpetriger Säure sofort in der Kälte in Lösung, indem sie sich durch die Reduktionskraft der salpetrigen Säure in Bleioxyd bzw. Manganoxydul verwandeln und eine angesäuerte Lösung von Kaliumpermanganat, welche eine intensiv violette Färbung besitzt, wird durch salpetrige Säure sofort zu Mangan-

oxydulsalz reduziert und entfärbt. Die letztgenannte Reaktion ist besonders zur maßanalytischen Bestimmung der salpetrigen Säure geeignet.

Erkennung  
und Bestimmung.

Die blaue Diphenylaminreaktion (S. 170) liefert die salpetrige Säure noch schneller und intensiver als die Salpetersäure. Eine charakteristische Reaktion der salpetrigen Säure, welche weder die Salpetersäure noch irgend ein anderer bekannter Körper zeigt, welche also der salpetrigen Säure ganz ausschließlich zukommt, ist die Bildung von Diazoverbindungen bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf primäre aromatische Basen. Will man diese Reaktion zur Erkennung von Spuren salpetriger Säure, z. B. in Trinkwasser, verwenden, so versetzt man sie mit einer salzsauren Lösung von p-Amidobenzoessäureester und giebt nach einigen Minuten 1-8-Amidonaphtol-4-6-disulfosäure hinzu. Bei Anwesenheit von salpetriger Säure entsteht eine leuchtend bordeauxrote Färbung. Die Überführung der salpetrigen Säure in diesen sehr farbkräftigen Azofarbstoff gestattet noch ganz minimale Mengen von Nitritstickstoff, wie sie in verunreinigten Gebrauchswässern sehr häufig vorkommen (0,01 g bis 1,00 g Nitritstickstoff im Kubikmeter), nicht nur mit Sicherheit zu erkennen, sondern auch kolorimetrisch zu bestimmen. Zu diesem Zwecke stellt man sich Vergleichslösungen von bekanntem Gehalte aus reinem Natriumnitrit her.

Gasometrische Bestimmung.

Eine gasometrische Bestimmung der salpetrigen Säure besteht darin, daß man eine gewogene Probe mit Ferrocyankalium und Essigsäure zusammenbringt und das Volumen des entwickelten Stickoxyds (siehe unten) mißt. Nach einem ähnlichen Princip ermittelt man volumetrisch die Menge des wirksamen Stickstoffs in Sprengstoffen.

## Stickoxyd, NO.

*Synonyma:* Stickstoffoxyd, Stickstoffmonoxyd, Oxyde d'azote (franz.); Азотистая окись (asotistaja okisj, russ.).

Molekulargewicht NO = 29,81. Schmelzpunkt — 150°. Siedepunkt — 142°. Dichte des gasförmigen Stickoxyds (Luft = 1) 1,039. Prozentische Zusammensetzung: 53,26 Prozent Sauerstoff, 46,74 Prozent Stickstoff. Zusammensetzung nach dem Volumen: 100 ccm Stickoxyd liefern 50 ccm Stickgas und 50 ccm Sauerstoffgas.

Bildung.

Das Stickoxyd bildet sich bei Reduktion der höheren Oxyde des Stickstoffs durch Kohle, Phosphor, Schwefel, Schwefeldioxyd, Metalle, organische Substanzen u. s. w.; in reichlicher Menge erhält man es beim Schütteln von Ferrocyankaliumlösung mit Natriumnitrit und Essigsäure oder beim Eintropfen von 20 prozentiger Natriumnitritlösung in eine Lösung von Eisenchlorür in Salzsäure, sowie bei der Einwirkung von metallischem Quecksilber auf nitrose Schwefelsäure oder auf eine Lösung von Natriumnitrit in konzentrierter Schwefelsäure.

Darstellung.

Zur Darstellung des Stickoxyds beschickt man die Kugel eines Kipp'schen Apparates (S. 91) mit Kupferschnitzeln und füllt den Apparat mit verdünnter Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,20. Das im gleichmäßigen Strome entwickelte Gas wird in einer Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure getrocknet.

Das Stickoxyd ist ein farbloses, vollkommenes Gas, welches sich nur unterhalb seiner kritischen Temperatur —  $93,5^{\circ}$  verflüssigen läßt und dann bei  $-142^{\circ}$  unter gewöhnlichem Luftdrucke siedet (Ladenburg). Reines Wasser nimmt nach Bunsen bei  $0^{\circ}$  etwa ein Drittel seines Volumens von dem Gase auf (nach neueren Angaben weniger). In Salzlösung sowie in konzentrierter Schwefelsäure ist Stickoxyd nicht löslich.

Physikalische Eigenschaften.

Die bemerkenswerteste chemische Eigenschaft des Stickoxyds ist seine Fähigkeit, bereits bei gewöhnlicher Temperatur das Sauerstoffmolekül zu spalten. Sobald Stickoxyd mit Sauerstoffgas oder mit Luft in Berührung kommt, so nimmt das farblose Gas sofort eine rotbraune Färbung an und absorbiert ohne Vermehrung seines Volumens sein halbes Volumen Sauerstoff:

Chemische Eigenschaften.



Eisenoxydulsalzlösungen absorbieren in der Kälte unter Dunkelbraunfärbung große Mengen des Gases und geben sie beim Erhitzen wieder ab. Die Menge des in Eisenvitriollösung gelösten Stickoxyds entspricht bei  $+8^{\circ}$  etwa der Formel  $3\text{FeSO}_4 + 2\text{NO}$ , variiert aber stark mit der Temperatur.

Erkennung und Abscheidung.

Dieses Verhalten des Stickoxyds ist schon von Priestley benutzt worden, um den Sauerstoff aus der Luft zu entfernen. Noch heute dient Stickoxyd zur Erkennung kleiner Mengen von Sauerstoff in Gasgemischen, da die auftretende Farbenänderung sehr charakteristisch ist. Auch beim Einleiten in konzentrierte Salpetersäure wird das Stickoxyd oxydiert; man erhält rote rauchende Salpetersäure. Andererseits vermag das Stickoxyd selbst Oxydationswirkungen auszuüben: es unterhält die Verbrennung einiger Körper. Angezündete Kohle und Phosphor, sowie Magnesium verbrennen darin mit großem Glanze, angezündeter Schwefel dagegen erlischt darin. Mit Wasserstoffgas vermischt und mit einem brennenden Körper berührt, brennt es mit einer grünlichen Flamme, indem sich dabei Wasser bildet und Stickstoff frei wird; mit Schwefelkohlenstoff gemengt, brennt es mit einer großen, bläulich-weißen, schön leuchtenden Flamme ohne Explosion ab. Das Licht einer solchen Flamme ist sehr reich an chemisch wirksamen Strahlen und hat daher ab und zu technische Verwendung gefunden.

Stickoxyd besitzt gleichzeitig reduzierende und oxydierende Eigenschaften.

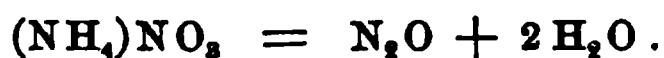
## Stickoxydul, $\text{N}_2\text{O}$ .

*Synonyma: Stickstoffoxydul, Lustgas, Lachgas.*

Molekulargewicht  $\text{N}_2\text{O} = 44,01$ . Schmelzpunkt  $-115^{\circ}$ . Siedepunkt  $-87^{\circ}$ . Spezifisches Gewicht des flüssigen Stickoxyduls 0,9369 bei  $0^{\circ}$ ; des gasförmigen auf Wasserstoff = 1 bezogen 43,95, auf Luft = 1 bezogen 1,530. Prozentische Zusammensetzung nach dem Gewicht: 63,70 Prozent Stickstoff, 36,30 Prozent Sauerstoff. Zusammensetzung nach dem Volumen: 100 ccm Stickoxydul geben 100 ccm Stickstoff und 50 ccm Sauerstoff.

Bildung und  
Darstellung.

**Bildung und Darstellung.** Das Stickoxydul bildet sich auf mehrfache Weise durch Reduktion der höheren Oxyde des Stickstoffs, so z. B. durch Reduktion der salpetrigen Säure (bei Gegenwart von viel Wasser) mittels überschüssiger schwefliger Säure; ferner durch Reduktion des Stickoxyds mittels schwefligsaurer Salze; durch Auflösen von Zink in verdünnter Salpetersäure, oder besser einem Gemenge von verdünnter Salpeter- und Schwefelsäure. Auch verdünnte Salpetersäure und schweflige Säure liefern unter Umständen Stickoxydul. Am reinsten und leichtesten erhält man es durch Erhitzen des Ammoniumnitrats (salpetersauren Ammoniums), welches dabei geradeauf in Stickoxydul und Wasser zerfällt, ohne einen Rückstand zu hinterlassen:



Eigen-  
schaften.

Das Stickoxydul ist ein Gas, welches in einigen Eigenschaften mit dem Sauerstoffgase sehr große Ähnlichkeit zeigt, durch andere Eigenschaften aber sich sehr wesentlich davon unterscheidet. Es ist farblos, schwerer als atmosphärische Luft und besitzt einen eigentümlichen, nicht unangenehmen süßlichen Geruch und Geschmack. Entsprechend seinem größeren Molekulargewichte siedet das Stickoxydul um  $55^\circ$  höher als das Stickoxyd. Im flüssigen Zustande ist das Stickoxydul durch ein außerordentlich geringes Lichtbrechungsvermögen ausgezeichnet und erstarrt bei  $-115^\circ$ , also  $28^\circ$  unter seinem Siedepunkte, zu einem festen krystallinischen Körper. Zu den Gasen im engeren Sinne (S. 24) gehört das Stickoxydul nicht mehr, da es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Druck verdichten läßt (kritische Konstanten des Gases siehe S. 25). Bei  $0^\circ$  beträgt der Verdichtungsdruck des Stickoxyduls 36 Atmosphären.

In Wasser, namentlich in kaltem, ist es ziemlich löslich und erteilt diesem seinen Geschmack und Geruch. Von warmem Wasser wird es weniger leicht aufgenommen, und wird daher bei seiner Darstellung zweckmäßig über warmem Wasser oder Salzwasser aufgefangen.

Es unterhält die Verbrennung der Körper, und brennbare Körper wie Kohle, Schwefel, Phosphor, Magnesium, Eisen verbrennen darin, angezündet, mit einem ähnlichen Glanze wie im Sauerstoffgase. Auch entflammt sich darin ein nur noch glimmender Span von selbst wieder, gerade so wie im Sauerstoffgase. Endlich giebt es auch, mit Wasserstoffgas gemischt, Knallluft, d. h. ein explosives Gasgemenge. Demungeachtet aber bietet die Unterscheidung des Stickoxydulgases vom Sauerstoffgase keine Schwierigkeit dar. Abgesehen nämlich von seiner Verdichtbarkeit, seinem höheren Volumgewichte und seiner viel bedeutenderen Löslichkeit in Wasser, giebt das Stickoxydulgas, mit Stickoxydgas gemengt, keine rotgelben Dämpfe von Stickstoffdioxyd, sondern bleibt farblos, während freies Sauerstoffgas, mit Stickoxydgas gemengt, sich sogleich gelbrot färbt.



Das Stickoxydulgas kann eingeatmet werden, es ist respirabel, dabei wirkt es aber eigentümlich berauschend und erzeugt einen Zustand von Trunkenheit, der meist von sehr angenehmen Hallucinationen, ausgelassener Fröhlichkeit, Lachlust und rasch wechselndem Ideenfluge begleitet ist. Wegen dieser Wirkungen wurde das Gas auch wohl Lustgas genannt und wird (von Zahnärzten) als Anästhetikum benutzt. Länger eingeatmet, bringt es Stupor, Gefühllosigkeit, bei Einzelnen auch wohl heftige Gefäls- und Nervenaufrregung, bis zu maniakalischen Anfällen sich steigernd, hervor.

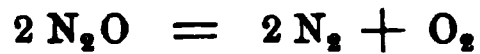
Es ist respirabel und wirkt berauschend.

Der Umstand, daß das Stickoxydul die Verbrennung leicht entzündlicher Körper unterhält und sich von allen andern Oxyden des Stickstoffs dadurch unterscheidet, daß es ohne sofortige Vergiftungserscheinungen eingeatmet werden kann, hat zu einer sehr verhängnisvollen Anschauung geführt, die manches Opfer an Menschenleben forderte und erst in neuester Zeit als irrig erkannt wurde. Man glaubte nämlich, das Stickoxydul, welches etwa doppelt so viel Sauerstoff als die Luft enthält, wirke bei der Atmung wie eine recht sauerstoffreiche Luft, indem man die Begriffe eines mechanischen Gemenges und einer chemischen Verbindung nicht streng voneinander schied. Erst die traurigen Folgen, welche sich zeigten, als man in guten Apparaten unter Fernhaltung der Luft reines Stickoxydulgas einatmen ließ, brachten zu der Erkenntnis, daß das Stickoxydul, abgesehen von seinen berauschenden und betäubenden Eigenschaften, hinsichtlich seiner Atembarkeit nicht mit dem Sauerstoff, sondern mit dem Stickstoff oder noch mehr mit dem Kohlendioxyd vergleichbar ist. Wie Stickstoff und Kohlendioxyd, so ist auch das Stickoxydul respirabel, d. h. es läßt sich bequem einatmen, da es keine ätzenden Eigenschaften hat, die Atmungsorgane nicht angreift und keinen widerwärtigen Geruch oder Geschmack besitzt. Dagegen unterhalten diese drei Gase die Atmung alle nicht; sie können daher nur in Mischung mit Sauerstoffgas längere Zeit ohne Schaden eingeatmet werden. Wie beim Einatmen reinen Stickgases, so ersticken auch Menschen und Tiere beim Einatmen reinen Stickoxydulgases. Indessen ist hier noch ein bemerkenswerter Unterschied zu verzeichnen: während das Stickgas vom Körper gar nicht aufgenommen wird, wird das in Wasser leicht lösliche Stickoxydul in den Lungenalveolen vom Blute absorbiert, tritt in den Blutkreislauf ein und vermag so seine anästhetischen und hypnotischen Wirkungen zu entfalten. Daher ist es bei der Einatmung von Stickoxydul noch viel notwendiger, für gleichzeitige reichliche Sauerstoffzufuhr zu sorgen, als bei der Einatmung von Stickgas. In dieser Hinsicht erinnert das Verhalten des Stickoxyduls an dasjenige der Kohlensäure, welche, wie wir später sehen werden, ebenfalls vom Blute sehr leicht absorbiert wird und auch anästhesirende Eigenschaften besitzt.

Stickoxydul vermag jedoch die Atmung nicht zu unterhalten.

Leitet man Stickoxydul durch ein stark glühendes Rohr, so liefert es Stickgas und Sauerstoffgas. Nach der Gleichung

Zer-  
setzungen  
des Stick-  
oxyduls.



bilden sich dabei aus zwei Volumen Stickoxydul zwei Volume Stickgas und ein Volum Sauerstoffgas, also z. B. aus 100 ccm Stickoxydul 100 ccm Stickgas und 50 ccm Sauerstoffgas. Derartige Volumveränderungen, welche uns jetzt im Lichte der Atomlehre ganz selbstverständlich erscheinen, verursachten seiner Zeit großes Erstaunen bei den Experimentatoren und sind zu Demonstrationen außerordentlich geeignet. Bringt man z. B. in ein abgeschlossenes Volumen Stickoxydulgas ein Stück glühende Holzkohle, so läßt sich, da das nach der Gleichung



gebildete Kohlendioxyd von Ätzkalilauge schnell absorbiert wird, sehr leicht zeigen, daß das gebildete Stickgas nach dem Erkalten genau den gleichen Raum einnimmt, wie das angewandte Stickoxydulgas.

Läßt man Stickoxydul über bis zur Rotglut erhitztes Kalihydrat streichen, so entweicht Ammoniak und es hinterbleibt Kaliumnitrat bzw. Kaliumnitrit.

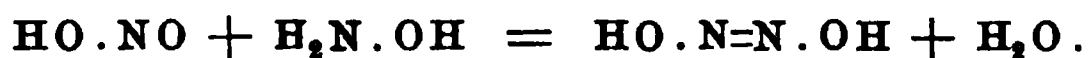
### Untersalpetrige Säure, $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ .

*Synonyma: Nitrosylsäure, Acidum subnitrosum.*

Molekulargewicht  $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2 = 61,62$ . Prozentische Zusammensetzung: 51,54 Prozent Sauerstoff, 45,22 Prozent Stickstoff, 3,24 Prozent Wasserstoff.

Bildung.

Die Salze der untersalpetrigen Säure oder die Hyponitrite bilden sich durch Reduktion von Nitriten (z. B. mit Natriumamalgam oder Eisenhydroxydul) und durch Oxydation von Hydroxylamin (z. B. mit Benzolsulfochlorid) bei Gegenwart von Alkalien; die freie Säure entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Hydroxylamin:



Darstellung.

Zur Bereitung freier untersalpetriger Säure stellt man eine Lösung von trockenem Chlorwasserstoffgas in absolut wasserfreiem Äther her und fügt unter Kühlung in einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz reines trockenes Silberhyponitrit hinzu, so lange als nach der Gleichung



das gelbe Hyponitrit sich in weißes, käsiges Chlorsilber verwandelt. Wenn aller Chlorwasserstoff verschwunden ist, so filtriert man durch ein trockenes Filter rasch und läßt den Äther unter sorgfältiger Fernhaltung von Feuchtigkeit in einem trockenen Luftstrome im luftverdünnten Raume bei niedriger Temperatur (Eis oder Kältemischung) verdunsten. Die untersalpetrige Säure hinterbleibt in Form weißer Krystallblättchen.

Eigenschaften.

Die untersalpetrige Säure ist bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses Öl, welches beim Abkühlen sofort zu einer weißen, aus Blättchen bestehenden Krystallmasse erstarrt. Diese Krystalle sind leicht löslich in Äther, aber sehr schwer löslich in Petroläther; aus der ätherischen Lösung fällt die Säure in Gestalt eines in der Kälte-

mischung zu Blättchen erstarrenden Öles. Die Säure ist sehr explosiv und außerordentlich zersetzlich: schon beim Reiben mit dem Glasstabe bei gewöhnlicher Temperatur tritt Verpuffung ein, ebenso beim Zusammenbringen mit Ätzalkalien. Dies Verhalten deutet darauf hin, daß in der untersalpetrigen Säure zwei Stickstoffatome in doppelter Bindung miteinander stehen, entsprechend der Formel



denn wir kennen eine große Reihe wichtiger organischer Stickstoffverbindungen, die Diazoverbindungen (S. 145), welche ebenfalls sehr explosiv sind und zweifellos zwei Stickstoffatome in doppelter Bindung enthalten. Die Zersetzung der untersalpetrigen Säure wird auch durch die Gegenwart saurer Dämpfe, z. B. durch die Gegenwart kleiner Mengen von Salzsäure, sehr beschleunigt. In Wasser löst sich die untersalpetrige Säure in jedem Verhältnisse, und diese Lösungen sind viel beständiger als die wasserfreie Säure, wenigstens lassen sie sich bei 0° einige Zeit aufbewahren. Die Gefrierpunktserniedrigung, welche das Wasser durch die Auflösung der Säure erleidet, entspricht dem Molekulargewichte  $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ , welches auch durch Reduktion zu Hydrazin (S. 192) sowie durch die Untersuchung des Äthylesters und des Benzylesters (über den Begriff Ester vergl. bei Kohlenstoff) bestätigt worden ist.

Die untersalpetrige Säure bildet zwei Reihen von Salzen und ist darin Hyponitrite, als eine schwache Säure der Kohlensäure analog. Ebenso wie das Natriumkarbonat  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , so reagiert auch das Natriumhyponitrit:



stark alkalisch, das Mononatriumhyponitrit:



dagegen auf Lackmus kaum mehr alkalisch, auf Phenolphthalein völlig neutral. Das wichtigste Salz der untersalpetrigen Säure ist das gelbe Silbersalz  $\text{Ag}_2\text{N}_2\text{O}_2$ , welches durch Schwerlöslichkeit und Beständigkeit ausgezeichnet ist (vergl. bei Silber) und daher zum Nachweis der untersalpetrigen Säure dient. Nachweis der untersalpetrigen Säure.

Bei der Explosion der untersalpetrigen Säure zerfällt sie in Wasser, Stickgas und Sauerstoffgas. Bei der langsamen Zersetzung wässriger Lösungen bildet sich Stickoxydul. Zersetzung.



aber daneben entsteht auch etwas salpetrige Säure und Ammoniak.

Bereits beim Sauerstoff und beim Wasserstoff haben wir gelernt, daß ein und derselbe Körper in verschiedenen Formen auftreten kann: wir haben den metallischen Wasserstoff H, wie er als Legirung, z. B. im Palladiumwasserstoff vorliegt, von dem Wasserstoffgase  $\text{H}_2$  streng geschieden, und gesehen, daß das Ozon  $\text{O}_3$  ganz andere Eigenschaften besitzt, als das Sauerstoffgas  $\text{O}_2$ , dieses wieder andere als der aktive Sauerstoff *in statu nascendi* O. Wir haben diese verschiedenen, aber gleich zusammengesetzten Körper als polymer bezeichnet, weil sie sich durch ihre Molekulargröße, also durch die Anzahl der Atome im Molekül, von einander unterscheiden. Bei der untersalpetrigen Säure tritt uns ein anderer Fall entgegen: aus einer organischen Isounter-salpetrige Säure.

Isomerie.

Verbindung, dem Nitrourethan,  $C_2H_5O_4N_2$ , läßt sich eine andere Säure,  $H_2N_2O_4$ , gewinnen, welche nicht nur dieselbe prozentische Zusammensetzung, sondern auch die gleiche Molekulargröße hat, wie die untersalpetrige Säure. Solche Verbindungen, welche sich lediglich durch die Lagerung der Atome im Molekül voneinander unterscheiden, bezeichnet man als isomer (vom griechischen *ἴσος*, *isos*, gleich, und *μέρος*, *meros*, der Teil). Die isountersalpetrige Säure zerfällt auch leicht in Wasser und Stickoxydul und verpufft beim Zusammenbringen mit Ätzalkalien, ist aber gegen Säuren beständiger als die untersalpetrige Säure. Die Isoverbindung liefert kein schwer lösliches Silbersalz, aber ein unlösliches Merkurisalz (vergleiche bei Quecksilber). Wahrscheinlich kommen den beiden Verbindungen folgende Formeln zu:



Die beiden geometrisch isomeren Formen der untersalpetrigen Säure.

Geometrische

und

Strukturisomerie.

Wie man sieht, haben diese beiden Formeln nicht nur gleich viele Atome, sondern in ihnen kommen auch ganz die nämlichen Atomgruppen vor; nur die räumliche Anordnung dieser Atomgruppen ist eine verschiedene. Derartige Verbindungen nennt man geometrisch isomer oder stereoisomer. Bei der untersalpetrigen Säure und ihrer isomeren Form ist diese geometrische Isomerie nicht mit voller Sicherheit bewiesen, aber bei vielen Kohlenstoffverbindungen spielt die geometrische Isomerie eine sehr wichtige Rolle. Körper, welche isomer, aber nicht geometrisch isomer sind, werden als strukturisomer bezeichnet. Wenn z. B. ein „Nitramid“ existenzfähig wäre, so würde dieses mit der untersalpetrigen Säure strukturisomer sein:



## Chemische Technik und Experimente mit den Oxyden und Hydroxyden des Stickstoffs.

Beweis, daß sich durch Einwirkung von elektrischen Funken auf ein Gemenge von Stickstoff und Sauerstoff Salpetersäure bildet.

Daß sich Stickstoff und Sauerstoff durch den elektrischen Funken bei Gegenwart von Wasser und einer starken Basis zu Salpetersäure verbinden können, läßt sich durch nachstehenden Versuch zeigen:

Eine U-förmig gekrümmte, mit Quecksilber gefüllte Glasröhre (Fig. 62) stellt man mit ihren beiden offenen Enden in zwei mit Quecksilber gefüllte Gläser, und läßt in den oberen Teil der U-förmigen Röhre eine gewisse Menge von Luft und etwas durch Lackmuslösung blau gefärbtes Wasser treten. Man läßt nun mit Hilfe der Holtzschen Influenzmaschine oder mittels Induktors eine Reihe elektrischer Funken durch die in der Glasröhre enthaltene Luft schlagen, wobei sich die Lackmustinktur durch Bildung von Salpetersäure rötet. Erheblich mehr Salpetersäure, freilich im gebundenen Zustande, bildet sich, wenn man den Apparat statt mit blau gefärbtem Wasser mit Kalilauge oder mit wässrigem Ammoniak beschickt. Die Lauge enthält dann nach der Entladung Nitrat und Nitrit, was sich z. B. durch Indigolösung nachweisen läßt, nachdem man die Lauge mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt hat. Bei der Verpuffung von 20 ccm Knallgas mit 10 ccm Luft in einem starkwandigen, unter Quecksilber mit Kautschukstopfen verschlossenen Explosionsrohre werden nur 9 ccm Luft wiedergewonnen; ein Zehntel der angewandten Luftmenge geht dabei in Salpetersäure über.

Die Bildung von Salpetersäure bei der Verbrennung des Wasserstoffgases im Sauerstoffgase unter Mitwirkung der Luft läßt sich in folgender Weise

anschaulich machen. Man füllt einen etwa zwei Liter fassenden Glaskolben mit reinem Sauerstoffgas, und senkt in denselben eine mit ihrem unteren Ende nach aufwärts gebogene und in eine feine Spitze mündende Gasleitungsröhre, aus welcher Wasserstoffgas ausströmt, welches man anzündet. Sobald sich das nun im Kolben befindliche Gemenge von Sauerstoffgas und Wasserdampf mit atmosphärischer, von außen eindringender Luft (welche den nötigen Stickstoff liefert) mischt, färbt sich der Inhalt des Kolbens von gebildeter salpetriger Säure gelblich und das gebildete Wasser rötet Lackmus, entfärbt Indigolösung und giebt überhaupt die charakteristischen Reaktionen der Salpetersäure.

Fig. 62.

*Salpetersäure aus Luft nach Cavendish.*

Zur Darstellung größerer Mengen von Salpetersäure würde es nicht zweckmäßig sein, den Chilisalpeter (vergl. bei Natrium), der das Ausgangsmaterial der gesamten Salpetersäureindustrie bildet, erst in Kaliumnitrat umzuwandeln, bevor man zu der Destillation mit Schwefelsäure schreitet.

Darstellung  
der Sal-  
petersäure  
im Großen.

Fig. 63.

#### *Technische Darstellung von Salpetersäure in einer cylindrischen Retorte.*

Trotzdem ist lange Zeit nicht das Natriumnitrat, sondern das teurere Kaliumnitrat auch für die Technik das Ausgangsmaterial für Salpetersäuredarstellung geblieben, denn Kaliumnitrat hat eine große Krystallisationsfähigkeit und

war stets leicht in reinem Zustande zu haben, während der Chilisalpeter sehr unrein in den Handel kam. Erst neuerdings hat man gelernt, reines Natriumnitrat aus dem rohen Chilisalpeter herzustellen, und verwendet ihn seitdem auch zur Darstellung der Salpetersäure im Großen fast ausschließlich. Will man eine ganz reine Salpetersäure erhalten, so ist aber die Verwendung reinster Materialien ein Hauptfordernis. Die bei der ersten Destillation gewonnene Säure ist nie ganz frei von Wasser und häufig auch durch Chlor oder Jod (aus dem Chilisalpeter) und niedere Oxyde des Stickstoffs verunreinigt, was man schon an der Farbe erkennt: eine chlorfreie, niedere Oxyde des Stickstoffs enthaltende Salpetersäure sieht gelb aus, während die Chlorverbindungen der konzentrierten Säure eine rote Farbe zu erteilen pflegen.

Man benutzt entweder liegende cylindrische Retorten, wie sie die Fig. 63 (a. v. S.) darstellt, oder bauchige Blasen (Fig. 64). Erstere werden nur mit dem Natronsalpeter beschickt, dann verschlossen und besitzen daher einen Fülltrichter *c* zum nachträglichen Zugeben der Schwefelsäure. Besondere Kautelen

Fig. 64.

#### *Technische Darstellung der Salpetersäure in einer Blase.*

sind notwendig, wenn man eine wasserfreie Säure (98 bis 100 Proz.) herstellen will, wie sie von der Technik jetzt durch Destillation im luftverdünnten Raume geliefert wird. In allen Fällen sammelt man die Säure, eventuell nach vorheriger Kühlung durch thönerne Schlangenrohre, in thönernen Ballons (*BB* auf Fig. 63, *EE* auf Fig. 64).

Darstellung  
der Sal-  
petersäure  
im Kleinen.

Zur Darstellung der Salpetersäure im Kleinen bringt man gleiche Gewichtsteile gepulverten und getrockneten Salpeters und konzentrierter Schwefelsäure derart in eine gläserne Retorte, die zweckmäßig mit durch einen Glasstöpsel verschließbarem Tubulus versehen ist, daß man zuerst den Salpeter in die Retorte giebt und hierauf durch eine in den Tubulus gesetzte Trichterröhre die Schwefelsäure eingießt. Die Retorte wird nun mit einer geräumigen Vorlage, in welche der Hals der Retorte am besten bis in die Mitte reicht, versehen und unter guter Abkühlung, sowie es Fig. 65 ohne weitere Erklärung genügend veranschaulicht, bei anfangs gelindem, dann verstärktem Feuer destilliert, solange noch wenig gefärbte Säure übergeht. Steigert man gegen das Ende der Operation die Temperatur bis zum Schmelzen des Rückstandes, so zersprengt die geschmolzene Salzmasse die Retorte beim Erkalten fast immer. Um in diesem Falle die Retorte zu retten, muß man in dieselbe vor dem vollständigen Erkalten in kleinen Partien heißes Wasser gießen und so das Salz teilweise lösen.

Um die so gewonnene, von Stickstoffdioxyd gelb gefärbte Salpetersäure von dieser, und überhaupt von den niederen Oxydationsstufen des Stickstoffs zu befreien, leitet man durch die noch warme Säure einen Strom trockener Kohlensäure, welche die salpetrige Säure etc. austreibt, und die Säure dadurch farblos macht.

Mit Salpetersäure lassen sich zur Erläuterung ihrer Eigenschaften folgende Versuche anstellen:

1. Konstatirung der sauren Eigenschaften; 2. Einwirkung auf Wolle und tierische Gewebe (ein Stück Tuch etc.); 3. Einwirkung der Hitze. Das Experimente mit Salpetersäure.

Fig. 65.



#### *Gewinnung von Salpetersäure im Kleinen.*

sich die Salpetersäure bei schwacher Rotglühhitze in Stickstoffdioxyd, Sauerstoff und Wasser zerlegt, läßt sich folgendermaßen veranschaulichen.

In den Hals des mit grob gepulvertem Bimsstein zum Teil gefüllten kleinen, mit einer seitlichen Abzugsröhre versehenen Platinkolbens *a* (Fig. 66, a. f. S.) ist mittels Gips die gläserne, nicht ganz bis auf den Boden reichende Tropfröhre *b* eingekittet, deren Kugel durch einen Hahn abgeschlossen werden kann. An die Abzugsröhre ist ebenfalls durch Gipskitt die Röhre *c* luftdicht angefügt, deren U-förmiger Teil an seinem unteren Buge mit einem kleinen Kölbchen *d* verbunden, im übrigen aber von kaltem Wasser umgeben ist. An das andere Ende der Röhre *c* ist eine Gasleitungsröhre angepaßt, welche unter die Brücke der pneumatischen Wanne führt, auf welcher ein mit Wasser gefüllter Glaszylinder steht.

Man erhitzt nun den Platinkolben mittels eines kräftigen Gasbrenners, bis derselbe hellrot glüht, und läßt hierauf starke chlorfreie Salpetersäure tropfenweise aus der Tropfröhre durch Öffnen des Hahnes in den Kolben fließen. Als bald entwickeln sich rotgelbe Dämpfe von Stickstoffdioxyd, welche, in der erkalteten U-Röhre verdichtet, sich in dem Kölbchen als braunes Liquidum (Stickstofftetroxyd) ansammeln, während in dem Glaszylinder Sauerstoffgas in Blasen aufsteigt und, nach der Füllung desselben, an seinen charakteristischen Eigenschaften zu erkennen ist.



Kork- und Kautschukstopfen sind bei diesem Apparate ausgeschlossen, da sie durch Salpetersäure und Stickstoffdioxyd rasch zerstört werden.

4. Einwirkung des Lichtes; 5. Einwirkung auf Kohle, Phosphor, Schwefel, Kupfer, auf eine Legirung von Gold und Silber; 6. auf organische Stoffe: Entzündung des Terpentinöls durch Salpetersäure. Zur Anstellung dieses Versuches ist es am zweckmäßigsten, ein Gemisch von höchst konzentrierter Schwefelsäure und Salpetersäure, sowie rektifizirtes, reines, zur Winterzeit vorher erwärmtes Terpentinöl anzuwenden und, um sich vor Verletzung zu

#### *Zerlegung der Salpetersäure in Stickstoffdioxyd, Sauerstoff und Wasser.*

schützen, das Terpentinöl mittels eines an einem langen Stiele befestigten Gefäßes in das Säuregemisch, welches sich in einem Porzellanschälchen befindet, zu gießen; 7. Entfärbung der Indigolösung und 8. eigentümliche Färbung der Eisenvitriollösung durch Salpetersäure.

Darstellung  
roter rauchender Salpetersäure.

Seit die Darstellung der Salpetersäure durch die Anwendung der Vakuumdestillation verbessert worden ist, hört die Entstehung roter Dämpfe bei diesem Prozesse mehr und mehr auf. Nach älteren Vorschriften gewinnt man die rote, rauchende Salpetersäure durch Destillation von 200 g Salpeter und 100 g konzentrierter Schwefelsäure, oder durch Destillation von 100 g Salpeter, 3,5 g Stärkemehl und 100 g Schwefelsäure. Jetzt ist es aber bequemer, von der reinen Salpetersäure auszugehen und diese mit Reduktionsmitteln, wie Kohle, Schwefel, Stärke, oder Kieselguhr mit Formaldehyd, zu behandeln. Sehr rasch erhält man ohne Destillation eine stark durch Stickstoffperoxyd gefärbte, von sonstigen Verunreinigungen aber ganz freie Salpetersäure, wenn man der reinen Salpetersäure etwas Paraformaldehyd zusetzt (Vanino):



Darstellung  
von Stickstoff-  
tetraoxyd.

Um Stickstofftetraoxyd in grösserer Menge darzustellen, füllt man eine schwer schmelzbare Glasretorte oder ein Verbrennungsrohr zu einem Drittel mit wohl ausgetrocknetem und gepulvertem salpetersaurem Blei und ver-

bindet mit einer Hofmannschen Vorlage (vergl. bei Schwefeldioxyd) oder einfach mit einer U-förmig gekrümmten, zu einer feinen, offenen Spitze ausgezogenen Röhre, die in ein Cylinderglas zu stehen kommt, in welchem sich eine Kältemischung befindet (Kochsalz oder Chlorcalcium und Schnee, oder Glaubersalz und verdünnte Schwefelsäure). Man erhitzt hierauf das Salz bis zur beginnenden Rotglut, wobei es in Bleioxyd, Sauerstoff und Stickstofftetroxyd zerfällt, welches letztere sich in der U-förmigen Röhre zu einer anfangs durch einen Gehalt an salpetriger Säure grünlichen Flüssigkeit verdichtet. Wechselt man die Vorlage, so sind die folgenden Partien farblos, und hierauf bildet sich eine reichliche Menge krystallisirten Oxyds. Dieses Verhalten erklärt sich daraus, daß die ersten Partien gewöhnlich noch etwas Wasser aus dem Salze enthalten.

Wenn man bei diesem Experiment das offene Ende der U-Röhre mit einer Gasleitungsröhre verbindet, welche unter Wasser taucht, läßt sich auch hier das gleichzeitig entwickelte Sauerstoffgas auffangen. — Rationeller als die Darstellung aus Bleinitrat ist aber diejenige mit arseniger Säure (S. 172), die in einem einfachen Glaskolben ausgeführt werden kann und einer besonderen Apparatur nicht bedarf.

Die Bildung des salpetrigsauren Ammoniums bei der Verbrennung des Wasserstoffs in atmosphärischer Luft erläutert man zweckmäßig mittels des auf S. 121, Fig. 43 abgebildeten Apparates. Man läßt das Wasserstoffgas zwei bis drei Stunden lang brennen und prüft dann das in der Röhre e angesammelte Wasser. Es ist vollkommen neutral; schüttelt man es aber mit einer, durch Schwefelsäure angesäuerten, reinen Jodkaliumlösung, und hierauf mit Schwefelkohlenstoff, so nimmt letzterer von aufgelöstem, freiem Jod eine blaßrote Färbung an. Ebenso wird dadurch eine sehr verdünnte, schwach angesäuerte Lösung von übermangansaurem Kalium entfärbt. (Empfindliche Reaktionen auf salpetrige Säure.)

#### *Darstellung von Stickoxyd.*

Das Stickoxyd erhält man in Ermangelung eines Kipp'schen Apparates am einfachsten durch Übergießen von Kupferdrehspänen mit Salpetersäure von 1,2 Volumgewicht in dem Fig. 67 abgebildeten Apparate, und Auffangen des sich entwickelnden Gases über Wasser. Wenn die Kupfersalzlösung sehr konzentriert wird, so läßt die Gasentwicklung nach; durch Nachgießen von Wasser, oder indem man die Salzlösung ab- und neue Salpetersäure zugießt, wird sie wieder in lebhaften Gang gebracht.

Die Eigenschaften des Stickoxydgases können durch folgende Experimente erläutert werden:

1. Bildung roter Dämpfe bei der Berührung von Stickoxydgas mit atmosphärischer Luft oder Sauerstoffgas. Man füllt einen Cylinder mit Stickoxydgas, verschließt die Mündung unter Wasser mit einer Glasplatte und stellt ihn, indem man ihn aus dem Wasser hebt, aufrecht. Wenn man über den Cylinder, bevor man die Glasplatte wegzieht, einen zweiten, gleich weiten, mit atmosphärischer Luft gefüllten Cylinder mit der Mündung nach

*Darstellung  
des Stick-  
oxyds.*

*Experi-  
mente mit  
Stickoxyd-  
gas.*

abwärts stellt, und dann die Glasplatte wegzieht, so lässt sich, indem sich die roten Dämpfe sehr bald durch beide Cylinder gleichmäßig verteilen, durch dieses Experiment zugleich die Diffusion der Gase veranschaulichen. — Um Sauerstoff zu Stickoxydgas treten zu lassen, füllt man einen mit einer Tubulatur versehenen Ballon mit Stickoxydgas, und fügt ihn an einen Sauerstoff enthaltenden Gasbehälter luftdicht an. Lässt man hierauf unter einigem Drucke Sauerstoffgas in den Ballon einströmen, so färbt sich der Inhalt des Ballons dunkel rotgelb. Besonders instruktiv ist die Versuchsanordnung, welche Fig. 68 zeigt. Das untere Gefäß wird mit Wasser an-

Fig. 68.

gefüllt und mit etwas alkalischer Lackmuslösung oder Kongorotlösung gefärbt; das obere, welches auch etwas Wasser enthalten muß, füllt man mit Stickoxyd. Dann lässt man durch *B* langsam Sauerstoff Zutreten: es bilden sich rote Dämpfe, die vom Wasser so energisch absorbiert werden, daß ein luftverdünnter Raum entsteht und das Wasser aus dem unteren Gefäße durch das zur Spitze ausgezogene Rohr *A* springbrunnenartig emporsteigt. Dabei tritt Farbenwechsel (Lackmus: rot; Kongorot: blau) ein. Sorgt man dafür, daß gegen Ende der Operation das Sauerstoffgas nur sehr allmählich Zutritt, so gelingt es bei Anwendung reiner Gase, das gesamte Gasvolumen zur Absorption zu bringen. 2. Verbrennung einer stark glühenden Kohle und des Phosphors. 3. Verbrennung des Schwefelkohlenstoffs mit glänzendem Lichte. Man bringt in

#### *Umwandlung des Stickoxyds in Salpetersäure.*

einen mit Stickoxydgas gefüllten hohen Cylinder einige Tropfen Schwefelkohlenstoff, verschließt den Cylinder sogleich wieder mit einer Glasplatte, schüttelt zur Beförderung der Verdunstung des Schwefelkohlenstoffs tüchtig durch einander, zieht dann die Glasplatte weg und nähert einen brennenden Span. Auch mittels einer mit Stickoxydgas gefüllten Flasche gelingt das Experiment ganz gut. 4. Das Stickoxydgas besitzt keine sauren Eigenschaften. Man fängt Stickoxyd in einem Cylinder über Quecksilber auf und lässt dann Lackmustinktur zu dem Gase treten. Ihre Farbe wird nicht verändert. Leitet man aber hierauf einige Blasen Sauerstoff ein, so wird sie sogleich gerötet. 5. Verhalten des Stickoxyds gegen Eisenvitriollösung. Man gießt in eine mit Stickoxydgas gefüllte Flasche etwas Eisenvitriollösung und schüttelt tüchtig um. Die Eisenvitriollösung färbt sich schwarz.

Die Darstellung des Stickoxydulgases wird in dem Apparate Fig. 69 vorgenommen.

Darstellung  
des Stick-  
oxydul-  
gases.

Zur Bereitung des salpetersauren Ammoniums trägt man zerstoßenes kohlen-saures Ammonium in mit etwas Wasser verdünnte, chemisch reine und namentlich chlorfreie Salpetersäure ein, so lange noch Aufbrausen erfolgt, und setzt zuletzt noch einen kleinen Überschufs davon hinzu. Man verdampft die Auflösung, bis ein Tropfen auf einer kalten Glasplatte erstarrt, und zerschlägt die nach dem Erkalten sich bildenden festen Kuchen in Stücke. Es muß stets geschmolzenes Salz angewendet werden. Die Hitze muß mäßig gehalten und dadurch die Bildung weißer Dämpfe vermieden

#### *Darstellung von Stickoxydul.*

werden. Das Gas wird über warmem Wasser oder über Salzwasser aufgefangen, da es von kaltem Wasser in erheblicher Menge aufgelöst wird.

Zur Erläuterung der Eigenschaften des Stickoxyduls können folgende Experimente angestellt werden:

1. Verbrennung eines Spans, eines Kerzchens, einer Kohle etc. genau so wie beim Sauerstoffgase. 2. Brennender Schwefel erlischt darin, wenn er nicht stark erhitzt ist. 3. Vermischen von Stickoxydul mit Wasserstoffgas, und Anzünden des explosiven Gasgemenges wie beim Knallgase. 4. Unterscheidung des Stickoxyduls vom Sauerstoff: Stickoxydulgas und Stickoxydgas gemischt, geben keine rotgelben Dämpfe. 5. Um das Gas zum Behufe der Erprobung seiner Wirkung einzuatmen, sammelt man es in einem Kautschukbeutel von der Größe einer Rindsblase, der mit einem zollweiten, hölzernen Mundstück versehen ist.

Experi-  
mente mit  
Stick-  
oxydulgas.

#### **Stickwasserstoffsäure, $\text{NH}_3$ .**

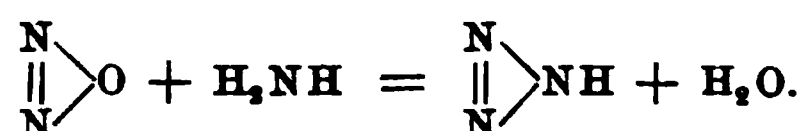
*Synonyma: Stickstoffwasserstoffsäure, Azoimid.*

Molekulargewicht  $\text{HN}_3 = 42,79$ . Siedepunkt  $+ 37^\circ$ . Prozentische Zusammensetzung nach dem Gewicht: 97,61 Prozent Stickstoff, 2,39 Prozent Wasserstoff. Zusammensetzung nach dem Volumen: 100 ccm Stickwasserstoffdampf geben 150 ccm Stickgas und 50 ccm Wasserstoffgas.

Stickwasserstoffsäure bildet sich bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf eine eiskalte verdünnte wässerige Lösung von Hydrazin  $\text{N}_2\text{H}_4$ . Derivate der Stickwasserstoffsäure, bei denen das Wasserstoffatom durch kohlenstoffhaltige Atomgruppen ersetzt ist, erhält man aus sehr vielen

Bildung.

organischen Derivaten des Hydrazins. Namentlich die aus Säurederivaten des Hydrazins in dieser Weise erhaltenen Verbindungen spalten sich bei der Einwirkung von Alkalien unter Bildung stickwasserstoffsaurer Salze, welche mit verdünnter Schwefelsäure freie Stickwasserstoffsäure geben. Das Natriumsalz der Stickwasserstoffsäure erhält man auch durch Einwirkung von Stickoxydul auf die Natriumverbindung des Ammoniaks; eine Umsetzung, welche besonders geeignet ist, Aufschluß über die Konstitution der Stickwasserstoffsäure zu geben:



Darstellung.

Zur Darstellung der Stickwasserstoffsäure versetzt man eine Lösung von Diazoguanidinnitrat mit Natronlauge, läßt kurze Zeit stehen, säuert dann mit verdünnter Schwefelsäure an und destillirt <sup>1)</sup>. Die zahlreichen sonstigen Darstellungsmethoden sind in dem historischen Schlufsabsatz auf folgender Seite zusammengestellt.

Eigenschaften.

Die Stickwasserstoffsäure ist eine wasserhelle, bewegliche und sehr leicht flüchtige Flüssigkeit von charakteristischem, stechendem Geruche, der etwas an Phosphorwasserstoff erinnert. Die wasserfreie Säure siedet bei  $+37^\circ$  und läßt sich nur mit großer Vorsicht handhaben, da sie explosionsfähig ist und ihre Dämpfe sehr giftig wirken. Sie mischt sich mit Wasser unter spontaner Erwärmung in allen Verhältnissen; die wässerigen Lösungen der Säure, wenigstens wenn sie nicht allzu konzentriert sind, lassen sich ohne Gefahr aufbewahren. Will man daraus die wasserfreie Säure darstellen, was aber nur unter Beobachtung aller Vorsichtsmafsregeln und nicht mit zu großen Mengen geschehen sollte, so erhitzt man die Lösung mit einem aufsteigenden und einem absteigenden Kühler, läßt die Dämpfe zum Trocknen durch ein Rohr mit Chlorcalciumstücken streichen und verdichtet sie in einer durch Eis und Kochsalz gekühlten Vorlage.

Die Stickwasserstoffsäure ist eine ausgesprochene Säure, die selbst in den verdünntesten Lösungen blaue Pflanzenfarben sofort rötet. Ihre wässerigen Lösungen leiten den elektrischen Strom, und zwar in der Wärme sehr viel besser als in der Kälte (Hantzsch). Ihr Lösungsvermögen für Metalle ist kein so großes wie dasjenige der Salpetersäure, denn die Stickwasserstoffsäure kann als eine ganz sauerstofffreie Verbindung natürlich keine Oxydationswirkungen ausüben; auf solchen beruht ja, wie wir gesehen haben, ein guter Teil der lösenden Wirkung der Salpetersäure. Indessen löst sich in Stickwasserstoffsäure Zink, Eisen, Magnesium und Aluminium leicht unter Wasserstoffentwicklung auf. Dabei bilden sich lösliche Salze der Stickwasserstoffsäure.

Salze der Stickwasserstoffsäure.

Die Salze der Stickwasserstoffsäure sind, wie auch die freie Säure, vom theoretischen Standpunkte aus ganz außerordentlich interessante

<sup>1)</sup> Vergl. Chemische Präparatenkunde (Enke, Stuttgart, 1894), Bd. II, S. 500.

Verbindungen. Sie bestehen lediglich aus Stickstoff und einem Metall. Während wir auf S. 146 gesehen haben, wie außerordentlich wenige Metalle sich mit dem Stickstoff direkt vereinigen, ist uns nun durch die Stickwasserstoffsäure ein Mittel an die Hand gegeben, Verbindungen des Stickstoffs mit jedem beliebigen Metall (Nitride) herzustellen. Die Nitride sind ganz überaus stickstoffreiche Verbindungen; so enthält z. B. das Ammoniaksalz der Stickwasserstoffsäure oder das Ammoniumnitrid 93,3 Proz. Stickstoff neben 6,7 Proz. Wasserstoff. Wenn wir später eine andere sauerstofffreie Säure, die Salzsäure (Chlorwasserstoffsäure), kennen lernen werden, so wird uns eine außerordentliche Ähnlichkeit zwischen diesen beiden sehr flüchtigen starken Säuren auffallen. Diese Ähnlichkeit erstreckt sich auch auf die Eigenschaften ihrer Salze, deren Krystallform und Löslichkeit. Das Natrium-  
salz der Stickwasserstoffsäure,  $\text{NaN}_3$ , krystallisirt in Würfeln und schmeckt salzig wie das gewöhnliche Kochsalz (Chlornatrium); ihr Silbersalz  $\text{AgN}_3$  sowie ihr Merkurosalz  $\text{HgN}_2$  ist unlöslich wie Hornsilber  $\text{AgCl}$  und Kalomel  $\text{HgCl}_2$ . Alle Salze der Stickwasserstoffsäure unterscheiden sich aber von denjenigen der Chlorwasserstoffsäure durch ihre Explosivität, die namentlich bei den Schwermetallsalzen hervortritt. Die Salze der Stickwasserstoffsäure eignen sich nach Curtius und Risson gut zur Darstellung kleiner Mengen sonst schwer darstellbarer Metalle, da fast alle Nitride beim Erhitzen reines Metall zurücklassen.

Die Stickwasserstoffsäure ist im Jahre 1890 von Curtius entdeckt worden. Im folgenden Jahre zeigten Noeltig und Grandmougin, daß das aus Dinitranilin erhältliche Dinitrodiazobenzolimid  $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3$  sich durch Alkalien in Dinitrophenol und Stickwasserstoffsäure spalten läßt und 1892 fand Thiele die oben angegebene Darstellungsmethode aus Amidoguanidinnitrat, von welchem zweckmäßig 137 g mit der berechneten Menge Natriumnitrit und Salpetersäure diazotirt und dann durch Zugabe von 45 ccm 20 prozentiger Natronlauge in der Kälte zerlegt werden. Im Jahre 1892 fand W. Wislicenus die Bildung der Stickwasserstoffsäure aus Stickoxydul. Für Darstellung kleiner Mengen der Säure empfahlen Dennstedt und Goehlich die Destillation einer Mischung äquivalenter Mengen von Hydrazindisulfat mit Nitrit; da die Komponenten unter starker Kühlung in sehr verdünnter Lösung mit einander gemischt werden müssen, so erhält man auf diese Weise freilich nur schwache Säure, welche aber durch wiederholte Destillation konzentriert werden kann. Nach Curtius und Risson gewinnt man die freie Säure durch Zersetzung des freilich sehr explosiven Stickstoffbleies  $\text{PbN}_2$  mit verdünnter Schwefelsäure oder durch Destillation von Stickstoffammonium mit nichtflüchtigen Mineralsäuren. Originell ist die 1899 von Tanatar empfohlene Methode, nach welcher eine wässrige Hydrazinlösung mit einer 3,3 prozentigen Benzollösung von Chlorstickstoff durchgeschüttelt wird; durch Hinzufügen kleiner Mengen 10 prozentiger Natronlauge erhält man die Flüssigkeit dauernd alkalisch und gewinnt so die Stickwasserstoffsäure in Form ihres Natriumsalzes.

Historisches.

## Hydrazin, $N_2H_4$ .

*Synonymon: Diamid.*

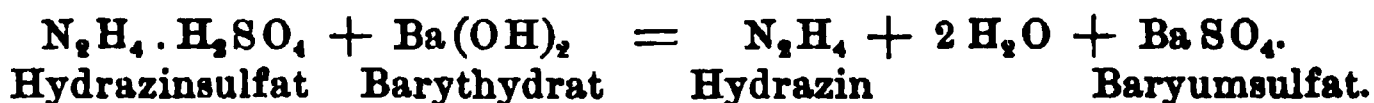
Molekulargewicht:  $N_2H_4 = 31,86$ . Schmelzpunkt  $+1,4^\circ$ , Siedepunkt  $113^\circ$ .  
 Spezifisches Gewicht (Wasser = 1) 1,013. Prozentische Zusammensetzung:  
 87,45 Prozent Stickstoff, 12,55 Prozent Wasserstoff.

**Bildung.** Hydrazin bildet sich bei der Reduktion von untersalpetriger Säure oder isountersalpetriger Säure mit Ammoniumdisulfid:



Eine Anzahl organischer stickstoffreicher Verbindungen, meist Säurederivate des Hydrazins, spalten beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Hydrazin ab, welches in Form seines schwerlöslichen Sulfats auskrystallisirt (vergl. unten).

**Darstellung.** Diazomethandisulfosaures Kalium (30 g) wird fein zerrieben und in eine Lösung von Kaliumsulfid eingetragen, welche man durch Neutralisiren von 45 g Kaliumdisulfidlösung (durch Sättigen von 20prozentiger Kalilauge mit Schwefeldioxyd erhalten) mit 9 bis 10 g Pottasche hergestellt hat. Beim gelinden Erwärmen entfärbt sich die Masse, ein Zeichen dafür, daß sämtliche Diazoverbindung durch Reduktion in ein Derivat des Hydrazins übergegangen ist. Nun giebt man 150 ccm verdünnte Schwefelsäure (1:5) hinzu, erhitzt bis zum Sieden und filtrirt. Beim Erkalten krystallisirt Hydrazinsulfat, welches, in die berechnete Menge Barytwasser eingetragen, eine wässrige Hydrazinlösung liefert:



Will man das Hydrazin in wasserfreiem Zustande herstellen, so darf man nicht mit zu kleinen Substanzmengen arbeiten. Man löst 1 kg Hydrazinsulfat in möglichst wenig heißem Wasser, giebt die berechnete Menge Ätzkali hinzu und destillirt die Hauptmenge des Wassers in einer verzinnten Metallretorte ab. Der Rückstand wird mit seinem gleichen Volumen 96prozentigen Weingeistes versetzt, wobei Kaliumsulfat ausfällt. Man saugt den Niederschlag auf einem Nutschenfilter ab und destillirt das Filtrat, wobei zuerst Spiritus, dann eine verdünnte, schließlich, von  $115^\circ$  an, eine konzentrierte Hydrazinlösung übergeht. Diese fraktionirt man unter vermindertem Druck (bei 100 bis 150 mm) und gewinnt so Hydrazinhydrat  $N_2H_4 + H_2O$ . Nun füllt man 500 g Baryumoxyd  $BaO$  in einen Glasballon von etwa 600 ccm Inhalt und biegt den engen Hals dieses Ballons, der etwa einen halben Meter lang sein muß, an seinem oberen Ende retortenförmig um, um ihn ohne Kautschukstopfen mit einem Glaskühler verbinden zu können. Dann fügt man in kleinen Portionen von 5 ccm allmählich 160 ccm Hydrazinhydrat zu dem Baryumoxyd hinzu, erhitzt einige Stunden im Ölbade auf  $110$  bis  $120^\circ$  und destillirt endlich unter vermindertem Druck im Wasserstoffstrome. Will man ganz sicher sein, daß das Hydrazin absolut wasserfrei ist, so muß es nochmals unter Zusatz von etwas Baryumoxyd aus einem kleinen Fraktionskolben destillirt werden.

**Eigen-  
schaften.**

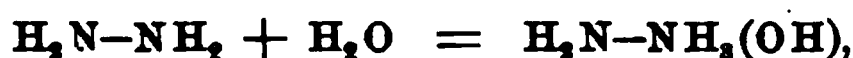
Das Hydrazin bildet bei Winterkälte weißse Krystalle, welche bei  $+1,4^\circ$  schmelzen. Die entstehende farblose Flüssigkeit hat bei  $15^\circ$



das spezifische Gewicht 1,013, bezogen auf Wasser von 4°. Das Hydrazin siedet unter einem Druck von

71	mm bei	56°,
761,5	" "	113,5°,
1490	" "	134,6°.

Das Hydrazin mischt sich mit Wasser in jedem Verhältnis; dabei tritt starke Erhitzung ein. Zunächst verbindet sich das Hydrazin mit 1 Molekül Wasser zu Hydrazinhydrat:



wobei 18,6 Calorien frei werden. Dieses Hydrat löst sich aber wieder unter Erhitzung in Wasser (ähnlich wie Ätzalkalien), wobei nochmals 19,2 Calorien frei werden; dabei scheint sich eine unbeständige Verbindung,  $\text{N}_2\text{H}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$ , zu bilden. Wenn man also wasserfreies Hydrazin mit viel Wasser vermischt, so werden im Ganzen 37,8 Calorien frei.

Das Hydrazinhydrat  $\text{N}_2\text{H}_5(\text{OH})$  hat wesentlich andere Eigenschaften als das freie Hydrazin  $\text{N}_2\text{H}_4$ . Das Hydrat zeigt einen höheren Siedepunkt und einen niedrigeren Schmelzpunkt; es läßt sich nur durch die allerstärksten wasserentziehenden Mittel in freies Hydrazin umwandeln:

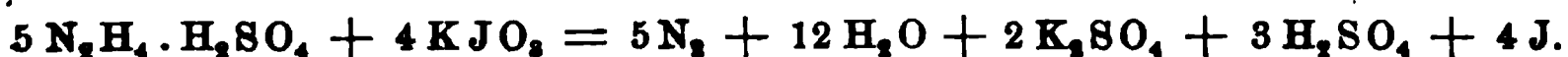
Hydrazin-  
hydrat.

	Siedep.	Schmelzp.	Spec. Gew.
Hydrazin $\text{N}_2\text{H}_4$ . . . . .	113°	+ 1°	1,01
Hydrazinhydrat $\text{N}_2\text{H}_5\text{O}$ . . .	120°	— 40°	1,03.

Die wässerigen Lösungen des Hydrazins machen die Haut schlüpfrig wie ätzende Alkalilaugen und bläuen noch in den stärksten Verdünnungen sofort rotes Lackmuspapier; das Hydrazin ist eine starke Base. Konzentrierte Lösungen dieser Base wirken, namentlich in der Wärme, auf organische Substanzen ganz ähnlich ein wie Ätzkali; Korkstopfen und Kautschukverbindungen sind daher bei der Darstellung des Hydrazins zu vermeiden. Das Hydrazinhydrat greift beim längeren Erhitzen auch das Glas an, während das wasserfreie Hydrazin diese Eigenschaften nicht mehr besitzt. Außer diesen ätzenden Eigenschaften des Hydrazins ist besonders seine starke Reduktionskraft zu bemerken.

Jodsäure wird durch Hydrazin unter Stickstoffentwicklung zu Jod reduziert (Rimini):

Quantitative  
Bestimmung.



Man titriert den Überschufs von zugefügtem Jodat nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure mittels Thiosulfat zurück.

Mit Aldehyden bildet das Hydrazin leicht Azine, die sich meist durch Schwerlöslichkeit und gute Krystallisationskraft auszeichnen. Die Verbindung des Bittermandelöls (des Benzaldehyds) mit Hydrazin, das Benzalazin, ist unlöslich in Wasser, schmilzt bei 93° und dient zur Abscheidung und Reinigung des Hydrazins. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure spaltet sich nämlich das Benzalazin leicht wieder in Bittermandelöl, welches mit

Benzalazin.

den Wasserdämpfen sich verflüchtigt, und Hydrazin, welches beim Erkalten in Form seines schwerlöslichen Sulfats auskrystallisiert.

Hydrazin-  
salze.

Die Hydrazinsalze haben in ihren Eigenschaften und Löslichkeitsverhältnissen große Ähnlichkeit mit den Salzen der alkalischen Erden und sollen daher im Anschluß an diese beschrieben werden.

Histori-  
sches.

Das Hydrazin wurde im Jahre 1887 von Curtius entdeckt, aber nur in Form seiner Salze und seines Hydrats erhalten. Als Ausgangsmaterial diente ihm der Diazoessigester  $N_2CH-COOC_2H_5$ , welcher durch Reduktion mit Eisenhydroxydul Hydrazinessigsäure liefert, die ihrerseits durch Säuren sofort wieder in Hydrazin und Glyoxylsäure zerfällt. 1892 fand Thiele, daß Nitroguanidin durch Zinkstaub in essigsaurer Lösung zu Amidoguanidin reduziert werden kann, welches durch Kochen mit konzentrierter Natronlauge zunächst Semicarbazid, dann Hydrazin liefert<sup>1)</sup>. Freies Hydrazin stellte zuerst Lobry de Bruyn im Jahre 1895 dar. Im selben Jahre fand Pechmann die oben empfohlene sehr elegante Darstellungsmethode, welche von der Diazoverbindung des aus Cyankalium leicht erhältlichen amidomethandisulfosauren Kaliums ausgeht (vergl. bei Kohlenstoff).

### Ammoniak, $NH_3$ .

*Synonyma: Alkalische Luft; flüchtiges Alkali; Salmiakspiritus; Salmiakgeist.*

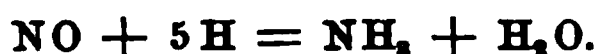
Molekulargewicht  $NH_3 = 16,93$ . Schmelzpunkt  $-78,3^\circ$ , Siedepunkt  $-33,7^\circ$ . Spezifisches Gewicht des flüssigen Ammoniaks bei  $0^\circ$  (Wasser = 1) 0,6233. Dichte des Ammoniakgases (Luft = 1) 0,59. Absolutes Gewicht: 1 Liter Ammoniakgas wiegt unter den Normalbedingungen 0,775 g. Prozentische Zusammensetzung nach dem Gewicht: 82,27 Proz. Stickstoff, 17,73 Proz. Wasserstoff. Zusammensetzung nach dem Volumen: 100 ccm Ammoniakgas geben 150 ccm Wasserstoffgas und 50 ccm Stickgas.

Vor-  
kommen.

Ammoniak ist ein ständiger Bestandteil des fruchtbaren Bodens, häufig ein Bestandteil des natürlichen Wassers und endlich auch ein regelmäßiger Bestandteil der Luft, wenngleich es in letzterer nur in äußerst minimaler Menge vorkommt. Ammoniakhaltige Mineralien sind der Carnallit (vergl. S. 143) und der Apophyllit. Ammoniakreiche Mineralien sind, wenn wir von den an Vulkanen vorkommenden Chlorammoniumsublimaten absehen, kaum bekannt; es ist bemerkenswert, daß sich trotz der großen Verbreitung des Ammoniaks in der Natur nirgends größere Ansammlungen dieses Stoffes vorfinden. Offenbar hängt dies mit der Leichtlöslichkeit und Flüchtigkeit der Ammoniakverbindungen, anderseits aber auch mit der für den Landwirt sehr wichtigen Eigenschaft jedes thonigen Bodens zusammen, eine gewisse Menge von Ammoniak zu binden und mit großer Zähigkeit festzuhalten. Auch der Umstand, daß die Ammoniaksalze im Boden der Oxydation unterliegen (S. 157), wird dazu beigetragen haben, daß sich nirgends größere Lager von Ammoniakverbindungen in der Natur gebildet haben, wie dies doch bei der Salpetersäure der Fall ist.

<sup>1)</sup> Bezüglich der Einzelheiten dieser Verfahren vergl. Erdmann, Organische Präparate (Chemische Präparatenkunde Band II), S. 486 ff.

Ammoniak bildet sich bei der Verwitterung und sonstigen Zer-Bildung. setzung der stickstoffhaltigen Felsarten und wird daher von Vulkanen und Fumarolen exhalirt. Ferner entsteht es bei der trockenen Destillation und beim Faulen stickstoffhaltiger organischer Stoffe und in geringerer Menge aus der feuchten Luft bei Gewitterentladungen (S. 148). Das Ammoniak ist ferner das Endprodukt aller energischen Reduktionsprozesse, denen wir irgend welche Sauerstoffverbindungen oder Wasserstoffverbindungen des Stickstoffs unterwerfen. So bildet es sich, wenn ein Gemenge von Stickoxyd und Wasserstoff über erhitzten Platinschwamm geleitet wird:



Auch wenn organische Stickstoffverbindungen mit Alkalien oder besser mit rauchender Schwefelsäure (Kjeldahl'sche Reaktion) erhitzt werden, geht meist ihr gesamter Stickstoff in Ammoniak über. Aus seinen Elementen Stickstoff und Wasserstoff erhält man das Ammoniak nur schwierig; am besten noch durch Einwirkung der dunkeln elektrischen Entladung. In größerer Menge bildet sich die Salzsäureverbindung des Ammoniaks, der Salmiak, wenn man durch ein Gemisch von Stickgas, Wasserstoffgas und Salzsäuregas elektrische Funken schlagen läßt.

Bis zum Beginne des neunzehnten Jahrhunderts dienten fast ausschließ-Darstellung. lich tierische Stoffe als Ausgangsmaterial zur Darstellung des Ammoniaks. Im Altertume scheinen Ammoniakverbindungen zuerst bei der Benutzung tierischer Stoffe als Feuerungsmaterial beobachtet worden zu sein. Noch heute dient in den holzarmen Steppen des Orients getrockneter Kamelmist als fast ausschließliches Heizmaterial; dabei beobachtet man in den Rauchfängen Sublimate, welche im Wesentlichen aus der Chlorwasserstoffverbindung des Ammoniaks bestehen. Solche Ammoniaksalze oder auch die an Vulkanen gesammelten Sublimate wurden im Altertum, anscheinend infolge einer Verwechslung mit dem in der Libyschen Wüste in der Nähe des Tempels des Jupiter Ammon vorkommenden Steinsalz, als *Sal Ammoniacum*, abgekürzt als Salmiak bezeichnet. Von dem Namen *Sal Ammoniacum* stammt die Bezeichnung Ammoniak. Im Mittelalter wurde im faulenden menschlichen und tierischen Harn eine weitere Quelle für die Darstellung von Ammoniak aufgefunden; auch gewann man es durch trockene Destillation von Knochen oder Hornabfällen (Hirschhornsalz).

Gegenwärtig sind diese Methoden, welche den vielen Ammoniak gebrauchenden Gewerben einen sehr unsauberen Charakter gaben, ganz verlassen. Die Hauptquelle für Ammoniak ist jetzt die trockene Destillation der Steinkohle, die zum Zwecke der Gewinnung von Leuchtgas oder von Koks in sehr großem Maßstabe technisch ausgeführt wird. Auch die Melasse der Rübenzuckerfabriken kann auf Ammoniak verarbeitet werden, da sie viel organischen Stickstoff enthält. In den Schweineschlächtereien Chikagos wird auch heute noch durch Verarbeitung der „Tankwässer“ eine gewisse Menge tierischen Stickstoffs als Ammoniak gewonnen.

Um das Ammoniak aus Gaswasser, welches eine durch Schwefelammonium und durch Cyanverbindungen verunreinigte, mit teerigen Produkten durchsetzte wässrige Ammoniumkarbonatlösung darstellt, in reinem Zustande zu gewinnen, unterwirft man das Gaswasser der Destillation mit Kalk und fängt das übergehende Ammoniak in verdünnter Schwefelsäure auf. Beim Ein-

dampfen des Destillats erhält man dann Ammoniumsulfat, von welchem jährlich mehrere hunderttausend Tonnen produziert werden. Um aus dem Ammoniumsulfat wieder freies Ammoniak, nunmehr im reinen Zustande, zu gewinnen, destillirt man es mit gelöschtem Kalk und trocknet das entweichende Gas durch Aetzkalk oder gebrannten Marmor. Apparate zur Ammoniakgewinnung aus Gaswasser sind von Grüneberg, von Wunder und von Mallet konstruirt worden.

Physikali-  
sche Eigen-  
schaften.

Das Ammoniak ist farblos und luftförmig. Es besitzt einen stechend durchdringenden, zu Thränen reizenden Geruch. Den Gasgesetzen folgt das Ammoniak mit nur sehr mäßiger Genauigkeit; 1 Liter gasförmiges Ammoniak wiegt 0,775 g statt 0,762 g (letztere Zahl erhält man, indem man das Molekulargewicht des Ammoniaks mit 0,045, dem halben Gewichte eines Liters Wasserstoffgas, multipliziert). Dies liegt daran, daß die Moleküle des Ammoniaks bei gewöhnlicher Temperatur bereits sehr erhebliche Kräfte auf einander ausüben; ein mäßiger Druck genügt, um Ammoniak zu verflüssigen. Bei  $+10^{\circ}$  beträgt dieser Druck  $6\frac{1}{2}$  Atmosphären. Das Ammoniak kann daher streng genommen nicht als Gas bezeichnet werden, es zeigt vielmehr das Verhalten eines überhitzten Dampfes (vergl. S. 24).

Flüssiges Ammoniak siedet bei  $-33,7^{\circ}$  und bildet eine farblose, bewegliche Flüssigkeit, welche in einem Gemische von Kohlensäure und Äther leicht zu weißen Krystallen erstarrt, die bei  $-78,3^{\circ}$  schmelzen. Das flüssige Ammoniak gehört zu den wenigen Substanzen, welche eine höhere specifische Wärme besitzen, als das Wasser: seine specifische Wärme beträgt zwischen  $0^{\circ}$  und  $20^{\circ}$  1,02 (Ellean und Ennis). Aus diesem Grunde ist die Verdunstungskälte, die gegen 300 Calorien beträgt, in hohem Mafse von der Temperatur abhängig, bei welcher die Verdampfung erfolgt. Da diese Verdunstungskälte des flüssigen Ammoniaks von sehr großer praktischer Wichtigkeit für die künstliche Eiserzeugung (vergl. bei Kohlendioxyd) ist, so sind in der nachstehenden Tabelle die genauen Werte für Temperaturen von  $-40$  bis  $+40^{\circ}$  ( $233$  bis  $313^{\circ}$  absoluter Temperatur) angegeben. In der dritten Rubrik dieser Tabelle findet man den Druck des flüssigen Ammoniaks bei den

Temperatur (Celsiusgrade)	Ver- dunstungskälte (in Wärmeein- heiten)	Druck kg pro qm	Gasvolumen cbm pro kg	Absolute Temperatur
$-40$	332,7	7200	1,607	233
$-30$	330,6	11900	0,998	243
$-20$	327,2	19000	0,646	253
$-10$	322,3	29200	0,432	263
0	316,1	43500	0,298	273
$+10$	308,6	62700	0,211	283
$+20$	299,9	87900	0,154	293
$+30$	289,7	120100	0,114	303
$+40$	278,0	160100	0,087	313

betreffenden Temperaturen in Kilogrammen auf den Quadratmeter angegeben; in der vierten das Volumen, welches 1 kg des dampfförmigen Ammoniaks bei der betreffenden Temperatur einnimmt.

Die kritische Temperatur des flüssigen Ammoniaks liegt bei 130° (vergl. S. 25).

Ammoniak ist außerordentlich leicht löslich in kaltem Wasser und *Löslichkeit.* in kaltem Alkohol, viel weniger in warmen Flüssigkeiten. Die Absorption geht unter starker Erhitzung vor sich. Die wässrige Auflösung des Ammoniakgases besitzt denselben stechenden Geruch wie das Gas, schmeckt ätzend laugenhaft und reagirt stark alkalisch. Sie führt die Namen Ammoniakflüssigkeit, kaustisches Ammoniak, Salmiakspiritus oder Salmiakgeist und findet in der Technik und in der analytischen Chemie eine ausgedehnte Anwendung.

Wasser nimmt bei 0° mehr als sein tausendfaches Volumen gasförmigen Ammoniaks auf; dabei dehnt sich das Wasser auf mehr als das doppelte Volumen aus, so daß die Lösung trotz der starken Gewichtszunahme mit steigendem Ammoniakgehalte eine Abnahme des specifischen Gewichts zeigt. Aus dem specifischen Gewichte eines wässrigen Ammoniaks findet man den Prozentgehalt aus folgender Tabelle:

*Specifisches Gewicht wässriger Ammoniaklösungen bei 14°.*

Prozentgehalt	Specifisches Gewicht	Prozentgehalt	Specifisches Gewicht
1,0	0,9959	19,0	0,9283
2,0	0,9915	20,0	0,9251
3,0	0,9873	21,0	0,9221
4,0	0,9831	22,0	0,9191
5,0	0,9790	23,0	0,9162
6,0	0,9749	24,0	0,9133
7,0	0,9709	25,0	0,9106
8,0	0,9670	26,0	0,9078
9,0	0,9631	27,0	0,9052
10,0	0,9593	28,0	0,9026
11,0	0,9556	29,0	0,9001
12,0	0,9520	30,0	0,8976
13,0	0,9484	31,0	0,8953
14,0	0,9449	32,0	0,8929
15,0	0,9415	33,0	0,8907
16,0	0,9380	34,0	0,8885
17,0	0,9347	35,0	0,8864
18,0	0,9314	36,0	0,8844.

Da das Ammoniak in warmem Wasser sehr viel weniger löslich ist als in kaltem, so entwickelt sich beim Erhitzen von Salmiakgeist

Ammoniakgas in reichlicher Menge. Durch Kochen verliert der Salmiakgeist alles Ammoniak, es bleibt nur Wasser zurück.

Chemische  
Eigen-  
schaften.

Ammoniak ist ein ungemein reaktionsfähiger Körper, welcher auf sehr viele Grundstoffe, Metalle wie Metalloide, energisch einwirkt. Einige Metalle werden schon von dem trockenen Gase beim Erwärmen angegriffen, indem sich Wasserstoff entwickelt; so bildet sich z. B. aus Natrium Natriumamid,  $\text{NaNH}_2$ , nach der Gleichung



Bei vielen andern Metallen wird die Einwirkung des Ammoniaks durch die Gegenwart von Wasser und von Luft begünstigt; daher ist das wässrige Ammoniak ein chemisches Lösungsmittel für viele Metalle und Metallverbindungen. Manche Metalle, wie z. B. das Zink, entwickeln bei der Lösung in Ammoniakflüssigkeit Wasserstoff, andere, wie z. B. das Kupfer, lösen sich nur unter Mitwirkung des Luftsaauerstoffs. In beiden Fällen entstehen Verbindungen von Metallhydroxyden mit Ammoniak. Auf dieser Lösungsfähigkeit des Salmiakgeistes für Metalle und Metallverbindungen beruht seine Verwendung in der Metallindustrie und bei der häuslichen Behandlung von Metallgegenständen. Beim Putzen von Metallen und Metallegierungen ist das Ammoniak den Säuren in den meisten Fällen vorzuziehen, weil es weniger zerstörend wirkt und infolge seiner Flüchtigkeit sehr leicht und vollständig wieder entfernt werden kann, sobald der gewünschte Effekt erreicht ist.

Basische  
Eigen-  
schaften;  
Ammoniak-  
salze.

Die wässrige Auflösung des Ammoniaks hat stark basische Eigenschaften. Da alle Basen Hydroxylverbindungen sind (vergl. S. 165) so schliessen wir daraus, daß die wässrige Auflösung des Ammoniakgases eine chemische Verbindung des Ammoniaks mit Wasser, nämlich das Ammoniumhydroxyd  $\text{NH}_4(\text{OH})$  enthält. In dieser Verbindung verhält sich das Ammonium  $\text{NH}_4$  genau so wie ein Alkalimetall. Das Ammoniumhydroxyd und diejenigen zahlreichen Verbindungen, welche durch Addition von Säuren an Ammoniak entstehen und unter dem älteren Namen Ammoniaksalze bekannt sind, sollen daher als Ammoniumverbindungen im Anschluß an die Verbindungen des Kaliums und des Rubidiums abgehandelt werden, da sie namentlich mit den letzteren eine ganz überraschende Ähnlichkeit zeigen.

Ammoniak-  
hydrate.

Nach Hantzsch und Sebaldt ist im wässrigen Ammoniak neben dem in Ionen  $-\text{NH}_4$  und  $-\text{OH}$  spaltbaren Ammoniumhydroxyd vielleicht auch noch ein Ammoniakhydrat  $\text{NH}_3 + x\text{H}_2\text{O}$  enthalten.

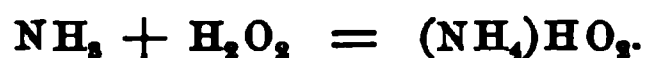
Verbindun-  
gen mit  
Metall-  
salzen.

Da das Ammoniak sich sowohl mit Metallhydroxyden als auch mit Säuren zu vereinigen vermag, so wirkt es auch auf die meisten Metallsalze in wässriger Lösung ein. Für die analytische Chemie ist es dabei von besonderem Interesse, ob lösliche Ammoniakverbindungen entstehen, wie dies z. B. bei den Salzen des Silbers, Kupfers, Nickels, Zinks und Cadmiums der Fall ist, oder ob das Ammoniak das betreffende Metall (z. B. Blei, Wismuth, Aluminium, Quecksilber) in



Form eines unlöslichen Hydroxydes oder einer unlöslichen Ammoniakverbindung ausfällt. Einige Salze haben aber die bemerkenswerte Eigenschaft, in wasserfreiem Zustande große Mengen trockenen Ammoniakgases aufzunehmen unter Bildung von Verbindungen, die sich zum Teil (wie z. B. diejenige des Chlorsilbers) beim Erwärmen wieder unter Ammoniakgasentwicklung zersetzen, zum Teil aber (wie z. B. diejenige des Chlorzinks und des Chlorcalciums) eine sehr bemerkenswerte Beständigkeit zeigen.

Wird Ammoniakgas in absolut ätherischer Lösung bei Temperaturen unter  $-20^{\circ}$  mit wasserfreiem Wasserstoffsuperoxyd zusammengebracht, so verbindet es sich damit zu einer in Äther unlöslichen, salzartigen Verbindung, welche in regulären Würfeln krystallisiert:



Wasserfreies Ammoniak dient zur Kälteerzeugung in Kompressions-  
eismaschinen (Linde). Wässeriger Salmiakgeist hat als das be-  
kannteste flüchtige Alkali eine ungemein vielseitige Anwendung in den  
Gewerben, im Haus und im Laboratorium. Namentlich brauchen  
Kattundruckereien, Bleichereien, Lack- und Farbenfabriken große  
Mengen davon.

Verwen-  
dung.

Man erkennt das Ammoniak am Geruch, an der Bläuung roten Lackmus-  
papiers, welches man in angefeuchtetem Zustande mit Hilfe eines auf-  
gedeckten Uhrglases über der alkalisch gemachten Probe anbringt und somit  
den beim Erwärmen entweichenden Ammoniakdämpfen aussetzt, sowie ferner  
an den weißen Nebeln von Salmiak, welche auftreten, wenn man den  
Ammoniakdämpfen einen mit mäßig konzentrierter Salzsäure befeuchteten  
Glasstab nähert. Ganz geringe Spuren von Ammoniak werden durch die  
Fällung von Quecksilbersalzen nachgewiesen. Dies ist namentlich für die  
Prüfung von Trinkwasser wichtig, welches Ammoniak nicht enthalten soll.  
Da nämlich verwesende tierische Stoffe im Boden zunächst Ammoniak und  
salpetrige Säure geben, welche im normalen durchlüfteten Boden nach  
einer Zeit in Salpetersäure übergehen (zuerst verschwindet die salpetrige  
Säure und nach längerer Zeit das Ammoniak), so ist ein einigermaßen  
nennenswertes Vorkommen von Ammoniak im Wasser ein bedenkliches An-  
zeichen dafür, daß das betreffende Wasser vor noch nicht sehr langer Zeit  
mit solchen verwesenden, daher Fäulniskeime bzw. Krankheitskeime ent-  
haltenden Stoffen in Berührung gestanden haben kann. Man fügt zu dieser  
Prüfung zu 10 ccm des Wassers zwei Tropfen Nef'scher'sches Reagens<sup>1)</sup>.

Erkennung  
und Bestim-  
mung.

Nachweis  
im Wasser  
durch  
Nef'scher's  
Reagens.

Um das Ammoniak quantitativ zu bestimmen, destilliert man die Probe  
unter Zusatz von reiner, aus Natriummetall dargestellter Aetznatronlauge

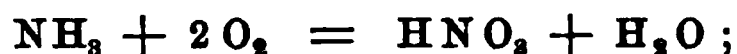
<sup>1)</sup> 2 g Jodkalium werden in 5 ccm Wasser gelöst, Quecksilberjodid  $\text{HgJ}_2$ ,  
so lange zugegeben, bis auch bei gelindem Erwärmen ein Teil des schweren  
roten Pulvers ungelöst bleibt, und mit 20 ccm Wasser nach dem Erkalten  
verdünnt. Nach einiger Zeit filtriert man und giebt zu 20 ccm Filtrat 30 ccm  
konzentrierte Kalilauge (1 : 2). Dieses Nef'sche Reagens giebt mit Ammo-  
niak oder Ammoniaksalzen schon in den verdünntesten Lösungen einen röt-  
lichbraunen Niederschlag von der Zusammensetzung  $\text{Hg}_2\text{NJ} + \text{H}_2\text{O}$ . Andere  
Quecksilbersalze geben mit freiem Ammoniak ebenfalls in sehr verdünnter  
Lösung Fällungen: Sublimat einen weißen, Mercuronitrat einen schwarzen  
Niederschlag.



und fängt die übergehenden Dämpfe in Salzsäure auf. Die Menge des vorhandenen flüchtigen Alkalis ergibt sich bereits aus dem Verbräuche an Salzsäure; genauer bestimmt man gewichtsanalytisch das übergegangene Ammoniak, indem man es in Form von Platinsalmiak (vergl. bei Platin) abscheidet und entweder den Platinsalmiak oder, was meist bequemer ist, das beim Glühen des Platinsalmiaks zurückbleibende Metall zur Wägung bringt.

Zersetzung  
des Ammo-  
niaks.

Ammoniak, durch eine glühende Röhre geleitet oder der Einwirkung des Funkenstromes ausgesetzt, zerfällt unter Verdoppelung seines Volumens in seine Bestandteile: in ein Gemenge von Wasserstoff und Stickstoff; mit Luft oder Sauerstoffgas über erhitzten Platinschwamm geleitet, verwandelt es sich in Salpetersäure und Wasser:



gleichzeitig wird bei Überschuss von Ammoniak salpetersaures und salpetrigsaures Ammoniak gebildet. Chlorgas zerlegt es in Stickstoff und Chlorammonium. Mit reinem Sauerstoff gemengt, läßt es sich entzünden und verbrennt dann zu Wasser und Stickgas.

### Chemische Technik und Experimente.

Darstellung  
des Ammo-  
niakgases.

Zur Darstellung gasförmigen Ammoniaks erhitzt man 100 g Salmiak mit 200 g Kalk trocken gemischt auf einem Gasofen (siehe bei Kohlenstoff), in einem Kolben bei mäßigen Gasflammen. Oder noch einfacher man erwärmt starkes wässeriges Ammoniak in einem Kolben mit ganz kleiner Flamme. Das entweichende Gas wird durch einen mit Stückchen von gebranntem Marmor oder mit Natronkalk gefüllten Cylinder geleitet, um es zu trocknen. Die sonst üblichen Entwässerungsmittel für Gase, wie Schwefelsäure, Phosphorpentoxyd, Chlorcalcium, wirken auf das Ammoniakgas chemisch ein und sind daher in diesem Falle nicht zu gebrauchen. Auch läßt sich das Ammoniakgas nicht über Salzwasser, sondern nur über Quecksilber sammeln. Da das Ammoniakgas fast halb so leicht ist als die Luft, so kann man es aber direkt in einem umgekehrten Glaszylinder ohne Sperrflüssigkeit auffangen.

Die Bildung des Ammoniaks aus Wasserstoffgas und Stickoxyd bei der Einwirkung von Platinschwamm (statt des Platinschwammes kann auch fein verteiltes Eisenoxyd dienen) zeigt die Fig. 70. Aus dem Kolben *B*, besser noch aus einem Kipp'schen Apparate entwickelt man das Stickoxyd aus Kupfer und Salpetersäure (S. 176), mischt es in der Flasche *C* mit Wasserstoffgas, welches man langsam aus dem Gasometer *A* Zutreten läßt, und erhitzt dann die Kugeln *d* und *e*, welche die Kontaksubstanz enthalten. Unter Erglühen des Platinschwammes (beziehungsweise des Eisenoxyds) entweicht ein Strom von Wasserdampf und Ammoniakgas, in welchem das letztere durch den Geruch, durch die Bläuung roten Lackmuspapieres und durch die bei Nähern eines mit konzentrierter Salzsäure befeuchteten Glasstabes auftretenden Salmiaknebel leicht erkannt werden kann.

Zur Verdichtung des Ammoniakgases dient am einfachsten der in Fig. 71 abgebildete Apparat. In den Schenkel *ab* des anfangs bei *c* offenen Glasrohres *abc* bringt man Chlorsilber-Ammoniak, eine Verbindung, die man leicht durch Sättigung von Chlorsilber mit trockenem Ammoniakgas erhält, und schmilzt hierauf bei *c* zu. Erwärmt man nun das Rohr bei *ab* gelinde, während der Schenkel *c* in eine Kältemischung taucht, so ver-

ichtet sich das frei werdende Ammoniakgas, und sammelt sich in *c* als farblose, bewegliche Flüssigkeit an. Nimmt man die Glasröhre aus der

### *Bildung von Ammoniak aus Stickoxyd.*

Kältemischung, so verschwindet das flüssige Ammoniak rasch, indem es wieder vom Chlorsilber absorbiert wird. Man kann daher den Versuch immer wieder von Neuem anstellen.

Die Verdichtung des Ammoniakgases und die Kälteerzeugung, wenn es wieder Gasform annimmt, läßt sich mittels der in Fig. 72 (a. f. S.) versinnlichten Vorrichtung demonstrieren. Zwei starke Glasröhren *a* und *b* von 16 mm Durchmesser und 38 und 10 cm Länge, an einem Ende zugeschmolzen, sind an ihren oberen Enden mit den Röhren *dd*, *mm* und *cc* in Verbindung. *dd* verläuft bei *l* in eine engere Röhre *mm* von 1 mm Durchmesser, und ist an dieser Stelle mit der nach oben verengten Röhre *a* zusammengeschmolzen, so daß *mm* bis auf den Boden derselben reicht. *a* und *b* sind ferner durch die Querröhre *cc* in Verbindung, welche mit dem Glashahn *k* versehen ist. Die Röhre *a*, bis zu  $\frac{2}{3}$  mit einer bei  $+8^{\circ}$  vollkommen gesättigten Lösung von Ammoniakgas in absolutem Alkohol gefüllt, befindet sich, durch Kork oben und unten befestigt, in den starken Fußcylinder *A* von 30 cm Höhe und 7 cm Weite eingesetzt. Durch den oberen, den Cylinder gleichzeitig verschließenden Kork ist außerdem der Heber *g* und die Schenkelröhre *ff*, letztere bis auf den Boden von *A* reichend, eingefügt, deren anderes Ende mit dem zur Hälfte mit Wasser gefüllten Kolben *C* in Verbindung steht. Eine dritte, auf der Zeichnung nicht sichtbare Oeffnung des oberen Korkes dient dazu, bei Ausführung des Versuches den Cylinder *A* mit warmem Wasser zu füllen.

Fig. 71.



Verdichtung des Ammoniakgases.

Verflüssigung des Ammoniaks und Kälteerzeugung beim Verdichten.

Um den Versuch auszuführen, füllt man den Cylinder *A* zu  $\frac{3}{4}$  mit warmem Wasser, dreht den Hahn *h* auf und stellt das Rohrende *b* in den Cylinder *B*, der mit eiskaltem Wasser (Wasser, Eisstücke enthaltend) gefüllt ist, und bringt hierauf das Wasser im Kolben *C* rasch zum Sieden. Die

*Kälteerzeugung durch verflüssigtes Ammoniak.*

durch *ff* entweichenden Dämpfe bringen bald auch das Wasser im Cylinder *A* ins Sieden, dadurch wird das Ammoniakgas aus seiner Lösung in *a* ausgetrieben, entweicht durch *cc* und verdichtet sich unter seinem eigenen Drucke in *b*. Die Austreibung des Ammoniakgases wird beschleunigt, wenn man in dem Wasser in *A* zur Erhöhung seines Siedepunktes Kochsalz auflöst. Vermehrt sich das flüssige Ammoniak in *b* nicht mehr, so unterbricht man das Sieden in *C*, und zieht mittels des Hebers *g* allmählich das heiße Wasser aus *A*, welches man vorsichtig durch kaltes und schließlich durch Eiswasser ersetzt. Entfernt man nun den Cylinder *B* und dreht den Hahn *h* zu, so strömt das wieder gasförmig werdende Ammoniak aus *b* durch *dd* und *mm* in *a* ein, wo es absorbiert wird. Die durch die ersten eintretenden Blasen erzeugte Bewegung des Alkohols bewirkt schnell eine völlige Absorption im Raume oberhalb desselben, und das noch flüssige Ammoniak siedet nunmehr in *b* wie im luftleeren Raume. Eine mit Wasser gefüllte Probirröhre, über *b* geschoben, ist in wenigen Augenblicken angefroren.

Die Ausführung des Versuches bietet keine Gefahr, wenn der Apparat gut gearbeitet ist; der Vorsicht halber kann man aber die Röhre *a*, soweit

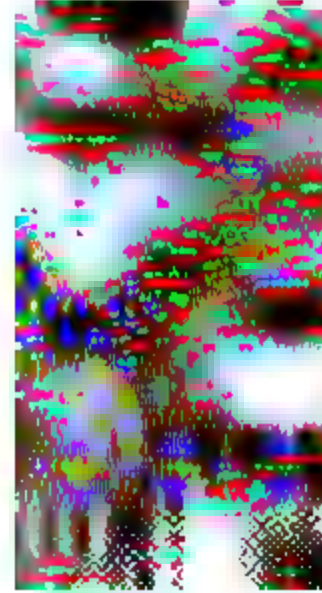
sie aus dem Cylinder A ragt, anfangs mit einem Drahtnetz oder einem Tuche umgeben.

Die Heftigkeit, mit welcher Ammoniakgas von Wasser absorbiert wird, zeigt folgender Versuch. Die mit Ammoniakgas gefüllte Flasche A (Fig. 73) ist mit einem Stopfen geschlossen, durch welchen eine an beiden Enden spitz ausgezogene Glasröhre geht. Die innerhalb der Flasche befindliche

Absorption  
des Ammo-  
niakgases  
durch  
Wasser.

Fig. 73.

Fig. 74.



Ein Stück Eis absorbiert Ammoniak sofort unter Verflüssigung.

#### Wasser absorbiert Ammoniakgas.

Spitze derselben ist offen, die äußere zugeschmolzen, und in ein mit kaltem Wasser gefülltes Gefäß untergetaucht. Bricht man in der durch die Zeichnung verinnlichten Weise diese Spitze ab, so dringt das Wasser sofort in die Flasche, anfänglich in dünnem Strahle, dann in Garben, und bald ist die ganze Flasche damit gefüllt. Zu diesem Versuche ist es nicht nötig, die das Ammoniakgas enthaltende Flasche mit diesem Gase über Quecksilber zu füllen. Es genügt, das aus starker Ammoniakflüssigkeit entwickelte und getrocknete Gas mittels einer langen und weiten Glasröhre bis an den Boden der mit ihrem Halse nach abwärts gerichteten, über diese Röhre gestülpten leeren Flasche zu leiten, und dieselbe, wenn man sicher sein kann, daß sie gefüllt ist, sogleich mit dem oben erwähnten Stopfen zu verschließen.

Fig. 75.

Ein sehr interessanter Versuch ist das Schmelzen des Eises im Ammoniakgase unter rascher Volumabnahme des letzteren (Fig. 74). Man füllt einen Glaszylinder über Quecksilber zu  $\frac{2}{3}$  mit Ammoniakgas, und läßt dann zu dem Gase ein Stückchen Eis hinaufsteigen. Kaum mit dem Ammoniak-

#### Carré'sche Eismaschine.

Schmelzen  
des Eises im  
Ammoniak.

gase in Berührung, schmilzt das Eis, während das Volumen des Gases rasch abnimmt, und daher das Quecksilber im Cylinder steigt. Dieses Experiment beruht ebenfalls auf der Begierde, mit der das Ammoniak vom Wasser aufgenommen wird.

Carré's  
Eis-  
maschine.

Auf der Verdunstungskälte des durch Druck verflüssigten Ammoniaks beruht die Carré'sche Eismaschine, Fig. 75 (a. v. S.). Dieser Apparat besteht aus zwei starken, eisernen Gefäßen, welche durch eine Röhre verbunden sind. Das Gefäß A enthält bei 0° gesättigtes, wässeriges Ammoniak oder auch mit Ammoniak gesättigte Chlorcalciumlösung (Riehm). Das Gefäß A wird

#### *Salpetersäure aus Ammoniak.*

allmählich erwärmt und das Gefäß B durch kaltes Wasser gut gekühlt. Das Ammoniak wird durch das Erwärmen aus der Lösung ausgetrieben und verdichtet sich, sobald der Druck im Innern über 7 Atmosphären gestiegen ist, in dem doppelwandigen Gefäß B. Ist das meiste Ammoniak aus der Lösung ausgetrieben, so stellt man das Gefäß A in kaltes Wasser und die abzukühlende Flüssigkeit in den hohlen Cylinder D, und steckt den letzteren in den Hohlraum E des Gefäßes B. Das verflüssigte Ammoniak verdunstet nun rasch, da alles Gas augenblicklich vom Wasser absorbiert wird, wodurch das Gefäß B bald unter den Gefrierpunkt erkaltet und im Cylinder D Eisbildung erfolgt. Näheres über die modernen Methoden der Eiszerzeugung siehe bei Kohlendioxyd.

Oxydation  
des Ammo-  
niaks durch  
Platin-  
schwamm  
und Luft.

Die Oxydation des Ammoniaks zu Salpetersäure und salpetriger Säure zeigt Fig. 76. In die Mitte einer 50 bis 60 cm langen Verbrennungsröhre bringt man eine 4 bis 5 cm lange Schicht von platinirtem Asbest (mit fein verteiltem Platinschwamm durchsetzten Asbest) und in einiger Entfernung davon auf einer Seite eine Rolle von gerötetem, auf der andern von blauem Lackmuspapier. Das dem geröteten Papiere entsprechende Ende der Verbrennungsröhre verbindet man mit einem verdünnten Ammoniak enthaltenden Glaskölbchen, in welches außerdem noch eine bis unter das Flüssigkeitsniveau reichende Glasröhre eingepaßt ist, durch welche Luft eingeblasen werden kann. Das andere, dem blauen Papier zunächst liegende Ende ist mit einer knieförmig gebogenen Gasleitungsröhre in Verbindung, welche in einen luftgefüllten Glaskolben eingeführt ist. Erhitzt man nun die Röhre an der Stelle, wo der Asbest sich befindet, zum Glühen,

und bläst einen mäßigen Luftstrom durch das Ammoniak, so färbt sich das gerötete Lackmuspapier sofort blau, während das jenseits des platinirten Asbests liegende blaue Papier gerötet wird. Gleichzeitig legt sich an der kalten Stelle der Röhre jenseits des glühenden Asbests ein weißes, ringförmiges Sublimat von salpetersaurem und salpetrigsaurem Ammonium an, und der lufthaltige Glaskolben füllt sich mit roten Dämpfen von Stickstoffperoxyd.

Zu dem Versuche geeigneten platinirten Asbest bereitet man sich durch Ausglühen von mit Platinsalmiak imprägnirtem Asbest.

Die Brennbarkeit des Ammoniakgases im Sauerstoffgase kann mittels des Sauerstoffgebläses (Figur 47 auf S. 124), oder auch in folgender Weise demonstriert werden (Fig. 77).

*Ammoniak ist brennbar.*

In dem weithalsigen Kolben A erhitzt man sehr concentrirtes wässeriges Ammoniak zum Kochen und leitet aus dem Gasometer B einen raschen Strom von reinem Sauerstoffgase in die kochende Flüssigkeit. Nähert man nun der Mündung des Kolbens einen brennenden Span, so verbrennt das Gasgemenge von Ammoniak- und Sauerstoffgas mit gelber Flamme an der Mündung, und die Flamme währt so lange, bis alles Ammoniak ausgetrieben ist.

Ammoniak mit Sauerstoff gemischt ist brennbar.

Die bei der Verbrennung des Ammoniaks entstehende Hitze ist zu gering, als daß es ohne äußere Wärmezufuhr in gewöhnlicher Luft fortbrennen sollte. Leitet man dagegen Ammoniakgas in die unteren Luftlöcher eines brennenden Bunsenbrenners, so kann man die Leuchtgaszufuhr ganz klein stellen und erhält so eine große gelbe Flamme, welche der Hauptsache nach nur aus brennendem Ammoniak besteht, welcher durch eine kleine Menge beigemengten Leuchtgases am Erlöschen verhindert wird.

*Ammoniumnitrit aus Ammoniak.*

Die langsame Verbrennung des Ammoniaks unter Bildung von Ammoniumnitrit macht nachstehender Versuch anschaulich. In einem Becherglase befindet sich Ammoniakflüssigkeit, und darüber in passender Weise befestigt eine Platindrahtspirale (Fig. 78, a. v. S.). Man erwärmt das Ammoniak

Fig. 79.

#### *Wasserstoff aus Ammoniak.*

gelinde und läßt einen raschen Sauerstoffstrom hindurchgehen. Die Berührung mit der Platinspirale veranlaßt eine langsame Verbrennung des Ammoniaks, wobei die Platinspirale ins Glühen kommt, und sich das Becherglas mit weißen Nebeln von Ammoniumnitrit erfüllt. Wird der Versuch länger fortgesetzt, so treten rote Dämpfe von  $\text{NO}_2$  und  $\text{N}_2\text{O}_5$  auf.

Die Zersetzung des Ammoniaks durch Kalium unter Freiwerden des Wasserstoffs und Bildung von Kaliumamid:



bewirkt man am einfachsten, indem man mit Natronkalk sorgfältig getrocknetes Ammoniakgas durch eine Kugelhöhre leitet, in welcher sich ein Stückchen blankes Kalium befindet (Fig. 79). Beim Erwärmen verwandelt sich das Metall in eine tiefblaue, dann olivengrüne Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer krystallinischen fleischroten Masse erstarrt. Bei der Reaktion entwickelt sich Wasserstoffgas, welches fortbrennt, wenn man der Mündung der Röhre eine Flamme nähert. Zum Gelingen des Experimentes ist es notwendig, jede Spur von Feuchtigkeit und von Luftsauerstoff fern zu halten und die Erhitzung des Metalles erst dann zu beginnen, wenn der Apparat mit reinem Ammoniakgase gefüllt ist.

#### **Hydroxylamin, $\text{NH}_2(\text{OH})$ .**

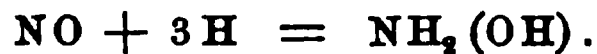
*Synonymon: Oxyammoniak.*

Molekulargewicht  $\text{NH}_2\text{O} = 32,81$ . Schmelzpunkt  $+ 33^\circ$ , Siedepunkt bei 22 mm Druck  $+ 58^\circ$ ; spezifisches Gewicht 1,35. Prozentische Zusammensetzung: 48,40 Proz. Sauerstoff, 42,46 Proz. Stickstoff, 9,14 Proz. Wasserstoff.

Bildung.

Das Hydroxylamin bildet sich durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Stickoxyd:





Auch höhere Oxyde des Stickstoffs können zu Hydroxylamin reduziert werden, die Salpetersäure am besten dann, wenn man ihr Hydroxyl vor zu weitgehender Reduktion durch Veresterung (vergl. bei Kohlenstoff) schützt, also z. B. das Äthylnitrat mit Reduktionsmitteln (z. B. mit Zinnchlorür und Salzsäure) behandelt. Hydroxylaminsalze bilden sich ferner bei der Spaltung von Oximen mit Mineralsäuren; so erhält man das salzsaure Salz sehr leicht bei der Einwirkung kalter konzentrierter Salzsäure auf Knallquecksilber (siehe bei Quecksilber).

Zur Darstellung des Hydroxylamins geht man vom hydroxylamin-Darstellung.disulfonsauren Kalium aus (vergl. bei Schwefelsäure), welches beim Erhitzen mit Wasser schwefelsaures Hydroxylamin liefert. Mit Chlorbaryum wird das schwefelsaure Hydroxylamin in Hydroxylaminchlorhydrat umgewandelt, welches man in Methylalkohol löst und mit einer methylalkoholischen Lösung von metallischem Natrium umsetzt. Man filtrirt von ausgeschiedenem Kochsalz ab und destillirt unter vermindertem Drucke, wobei zuerst der Methylalkohol, dann das in der gut gekühlten Vorlage erstarrende Hydroxylamin übergeht.

Oder man destillirt trockenes tertiäres Hydroxylaminphosphat im luftleeren Raume auf freier Flamme, bis die rückständige Schmelze 170° zeigt und fängt das übergehende Hydroxylamin in eisgekühlter Vorlage auf (Uhlenhuth).

Das freie Hydroxylamin ist eine geruchlose, aus weißen Nadeln bestehende Krystallmasse, welche sehr hygroskopisch ist, an der Luft zerfließt, bei 33° schmilzt und unter 60 mm Druck bei 70°, unter 22 mm Druck bei 58° destillirt. Das Hydroxylamin ist viel schwerer als Wasser; es besitzt das auffallend hohe spezifische Gewicht 1,35. Es ist brennbar und zersetzt sich beim unvorsichtigen Erhitzen unter Explosion. Wie das Wasser  $\text{H}-\text{OH}$ , so besitzt auch das Hydroxylamin  $\text{NH}_2-\text{OH}$  basische und saure Eigenschaften zugleich. Nur die Salze des Hydroxylamins mit Säuren sind beständig; sie werden im Anschluß an die Ammoniumsalze bei den Alkalien beschrieben werden. In Wasser ist das Hydroxylamin in jedem Verhältnisse löslich: die Lösungen reagiren alkalisch, aber lange nicht so stark wie diejenigen des Ammoniaks oder gar des Hydrazins. Wir nennen deshalb das Hydroxylamin eine schwache Base. Eigen-schaften.

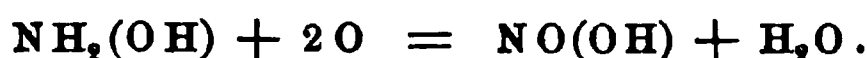
Durch Reduktion geht das Hydroxylamin leicht in Ammoniak über: Reaktionen des Hydroxylamins.



so z. B. wenn man es in alkalischer Lösung mit Eisenvitriol versetzt, der dabei in Eisenhydroxyd übergeht. Andererseits hat das Hydroxylamin auch selbst starke reduzierende Eigenschaften. Man erkennt das Hydroxylamin noch in einer Verdünnung von 1 : 100 000 daran, daß es aus einer heißen alkalischen Kupferlösung sofort rotes Kupferoxydul, aus einer kalten alkalischen Kupferlösung dagegen gelbes Kupferhydroxydul fällt. Charakteristisch für das Hydroxylamin ist ferner seine Fähigkeit, mit Aldehyden eigentümliche Verbindungen, die Oxime,

zu bilden, welche sowohl schwach basische, als auch schwach saure Eigenschaften besitzen.

Bei energischer Oxydation geht das Hydroxylamin in salpetrige Säure über:



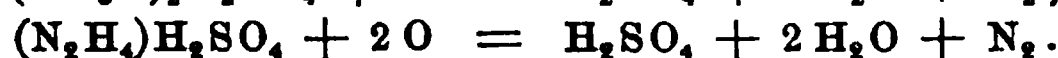
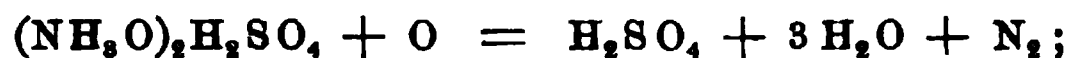
Unter gewissen Umständen läßt sich aber die Oxydation, wie wir bereits auf S. 180 gesehen haben, auch so leiten, daß nur zwei Wasserstoffatome, die im Hydroxylamin an Stickstoff gebunden sind, fort oxydiert werden:



die so entstehenden Reste  $\text{N}(\text{OH})$  treten dann paarweise zu untersalpetriger Säure zusammen. Dies ist z. B. der Fall, wenn man Hydroxylamin bei Gegenwart von Alkali mit dem Chlorid der Benzolsulfosäure,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2\text{Cl}$ , zusammenbringt: das Hydroxylamin geht dabei unter Abgabe von Wasserstoff in untersalpetrige Säure über, während die Benzolsulfosäure,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_3\text{H}$ , sich unter Sauerstoffverlust in Benzolsulfinsäure,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2\text{H}$ , verwandelt. Als Zwischenprodukt bildet sich eine komplizirtere Verbindung, welche man als Benzsulphhydroxamsäure bezeichnet.

Nachweis  
und Be-  
stimmung  
des Hydr-  
oxylamins  
und Hydr-  
azins.

Eine mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung von Ammoniummetavanadinat  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  oxydiert Hydroxylamin sowie auch Hydrazin zu Stickgas:



Entweder wird der freigewordene Stickstoff aufgefangen und gemessen oder man bestimmt maßanalytisch mittels  $\text{KMnO}_4$  die Menge des zu blauem Divanadylsulfat,  $\text{V}_2\text{O}_5(\text{SO}_4)_2$ , reduzierten Vanadinsalzes. Zum qualitativen Nachweise des Hydroxylamins schüttelt man die wässerige Lösung nach Bamberger unter Natriumacetatzusatz mit einem Tropfen Benzoylchlorid, säuert mit Salzsäure an und weist die entstandene Benzhydroxamsäure durch Eisenchloridlösung nach (violettrote Färbung).

Das Hydroxylamin ist im Jahre 1865 von Lossen entdeckt und 1891 von Lobry de Bruyn rein dargestellt worden.

## II. Gruppe:

# Edelgase.

## Helium, $\text{He}^1$ ).

Atomgewicht  $\text{He} = 4,0$ . Molekulargewicht  $\text{He} = 4,0$ . Spezifisches Gewicht (Wasserstoff = 1): 2,0. Absolutes Gewicht: 100 ccm wiegen 0,018 g. Dichte (Luft = 1): 0,14. Wertigkeit unbekannt.

Vor-  
kommen.

Das Helium findet sich in den den glühenden Sonnenball umgebenden leichten Gasmassen. Beobachtet man das Spektrum der Protuberanzen, d. h. derjenigen glühenden Gasmassen, welche durch eruptive Prozesse hoch über die Oberfläche der Sonne herausgeschleudert

<sup>1</sup>) Die nachfolgenden Kapitel über Edelgase sind nach eigenen, zum größten Teile anderweitig noch nicht veröffentlichten Untersuchungen bearbeitet; Prof. Ramsay hatte die Güte eine Revision davon zu lesen.

werden, so findet man darin eine charakteristische, der Natriumlinie benachbarte Heliumlinie im gelben Teile des Spektrums (vergl. das Heliumspektrum auf beistehender Tafel II). In der Atmosphäre unserer Erde findet sich das Helium ebenfalls (S. 219), aber nur in außerordentlich geringer Menge; etwas mehr in einigen stickstoffhaltigen Quellen, z. B. der Schwefelquelle Raillère in Caunterets (Pyrenäen). Die Hauptmenge des auf der Erde anscheinend überhaupt nur spärlich vorkommenden Heliums findet sich in gebundenem Zustande in Mineralien, wo es den gebundenen Stickstoff teils begleitet, teils ersetzt. Diejenigen Mineralien, in welchen das Helium regelmässig oder doch häufig vorkommt, sind die namentlich in Skandinavien verbreiteten eigentümlichen Gesteine, die gleichzeitig reich an seltenen Erden sind: Uran, Thorium, Yttrium, Titan, Tantal, Niob, und ähnliche seltene Grundstoffe enthalten. In diesen Mineralien begleitet das Helium den Stickstoff<sup>1)</sup>, und ersetzt ihn auch mitunter fast vollständig. Als Mineralien, in denen sich nicht nur Spuren, sondern meist bemerkbare Mengen von Helium vorfinden, sind Cleveit, Euxenit, Ytterspat, Monazit, Aeschynit, Fergusonit zu nennen.

Zur Darstellung des Heliums eignet sich in erster Linie der Cleveit; auch können gewisse Sorten von Euxenit und von Fergusonit mit Vorteil verwandt werden. Man erhitzt das gepulverte Mineral kurze Zeit für sich an der Luft oder im Vakuum, um Wasser, Kohlendioxyd und andere Gase, welche in diesen Mineralien weniger fest gebunden sind als das Helium, zu entfernen. Das so vorbereitete Mineral mischt man mit dem gleichen Gewicht geschmolzenen und gepulverten Kaliumdichromats und erhitzt das Gemisch mit mässiger Flamme bis zum Schmelzen des Dichromats, wobei unter lebhaftem Aufschäumen das Helium entweicht. Man benutzt zweckmässig zu dieser Operation kleine Birnen aus schwer schmelzbarem Glase, die man sich aus einem Stück Verbrennungsrohr am Gebläse vor einem flachen Stück Holzkohle sehr leicht selbst herstellen kann. Eine solche, mit dem Gemisch von Cleveit und Kaliumdichromat gefüllte Glasbirne wird durch Schlauchverbindung mit einem Natronkalk und Phosphorpentoxyd enthaltenden Trockenrohr *np* und dieses wieder in der gleichen Weise mit der Quecksilberluftpumpe *Q* verbunden (siehe Fig. 80, a. f. S.). Da es auf absolute Luftdichtigkeit der Verbindungen hierbei ganz besonders ankommt, so wird der Schlauch, so weit er auf dem Glasrohr aufsitzt, mit Gummifäden umwickelt. (Oder man erweitert die Mündung der Glasbirne, so daß das kurzgeschnittene Schlauchstück einige Centimeter tief hineinpaßt, und gießt Quecksilber zur Abdichtung auf diesen Verschluss.) Nachdem der Hahn *h* geöffnet und die Birne *b* mittels der Quecksilberluftpumpe *Q* luftleer gepumpt worden ist, man sich auch von der vollkommenen Dichtheit des Apparates überzeugt hat, öffnet man den Hahn *H*, welcher durch Glasschliff mit der Pumpe verbunden ist und pumpt nunmehr auch die sich an diesen Hahn anschliessenden Teile des Apparates vollkommen luftleer. Um hier jede Kautschukverbindung zu vermeiden, ist das Plückerrohr *pl* (ein Geißler'sches Rohr mit Aluminiumelektroden, das zur bequemeren Beobachtung am Spektroskop in der Mitte zur Kapillare verzüngt ist) an das Trockenrohr *ap* direkt an-

Darstellung.

<sup>1)</sup> Über das Vorkommen gebundenen Stickstoffs im Urgestein vergl. S. 143.

geschmolzen und, um den Apparat weniger zerbrechlich zu machen, zwischen  $H$  und  $ap$  eine Feder  $f$  aus Glasrohr (Kundt'sche Glasfeder) eingeschaltet. Diese Glasfeder ermöglicht es, die Lage des Plückerrohres  $pl$  innerhalb ziemlich weiter Grenzen zu verändern, ohne daß ein Abbrechen zu befürchten wäre; eine solche Beweglichkeit ist deswegen sehr wünschenswert, weil die Kapillare des Rohres  $pl$  genau auf den Spalt eines Spektroskops eingestellt werden muß. Das Spektroskop ist in unserer Fig. 80 der besseren Übersichtlichkeit halber fortgelassen.

Ist der ganze Apparat vollkommen luftleer, was man daraus ersieht, daß der von dem Induktor  $J$  zu den in das Plückerrohr  $pl$  eingeschmolzenen

*Darstellung von Helium aus Cleveit. Q Quecksilberluftpumpe, h und H Glashähne, f Glasfeder, np und ap Trockenröhren, b Glasbirne, pl Plückerrohr, J Induktor, s Spirituslampe.*

Aluminiumdrähten geführte Strom reichlich grünes Kathodenlicht erzeugt, welches das ganze Rohr  $pl$  anfüllt, so schließt man die Pumpe  $Q$  ab und erhitzt die Glasbirne  $b$  mittels der Spirituslampe  $s$ . Das entwickelte Helium, in dem Rohre  $ap$  von den letzten Spuren von Kohlensäure und Wasserdampf befreit, tritt durch die geöffneten Glashähne  $h$  und  $H$ , das federnde Rohr  $f$  und das Trockenrohr  $ap$  in das zur Aufnahme des Edelgases bestimmte Rohr  $pl$ . Das Rohr  $ap$  ist mit einem Gemisch von echtem Goldschaum und Phosphorpentoxyd gefüllt. Der Goldschaum ist notwendig, um die Quecksilberdämpfe, welche von der Pumpe herrühren, zurückzuhalten. Die Vernachlässigung dieser Vorsichtsmaßregel hat Berthelot zu einem schweren Irrtume geführt (vergl. Liebig's Annalen 1895, 287, 230). Sobald die ersten

Spuren von Helium in das Rohr *pl* eintreten, verschwindet das grüne Kathodenlicht und das Rohr strahlt statt dessen ein intensives, wohlthuendes Licht aus, das ein wenig ins Gelbliche und zugleich nach Rosa spielt. Das Spektroskop zerlegt dieses fast weisse Licht in eine Reihe farbiger, scharf abgegrenzter Linien, von denen die gelbe Linie sich ganz besonders durch glänzende Helligkeit auszeichnet. Wenn das Spektrum seine volle Intensität erreicht hat, so schmilzt man das Rohr *pl* an der verjüngten Stelle *d* ab. Sauerstoffgas mischt sich dem so erzeugten Helium nur dann bei, wenn man die Birne *b* zu stark und unvorsichtig erhitzt; eine kleine Beimengung von Sauerstoff stört übrigens die Beobachtung des Heliumspektrums gar nicht, da die einzige Linie des Sauerstoffs, welche unter den hier obwaltenden Bedingungen sichtbar zu werden pflegt (vergl. das Sauerstoffspektrum auf Tafel I, S. 114), in der Lichtstärke hinter den blendend hellen Heliumlinien ausserordentlich zurücktritt. Statt einer Plückerröhre kann man natürlich eine ganze Anzahl solcher Röhren gleichzeitig an den Apparat anschmelzen und in einer Operation mit Helium füllen. Ein helles Heliumspektrum liefern solche Rohre bereits bei sehr geringem Gasdruck; es genügt eine Gasmenge, welche einem Drucke von 1 bis 3 mm Quecksilber entspricht; die hellste Heliumlinie (Wellenlänge 587,6 m $\mu$ ) sieht man noch bei ausserordentlich viel kleineren Drucken. Im Folgenden sind die wichtigsten Linien der Spektren des Heliums und der übrigen Edelgase, wie sie auf Tafel II abgebildet sind, nach ihren Wellenlängen angegeben. Bei Helium und Argon sind die auf S. 114 für die Hauptgase angegebenen Bedingungen innegehalten worden; bei Neon, Krypton und Argon wurde in den Stromkreis ausser dem Plückerrohr noch eine Leydener Flasche und eine Funkenstrecke von 1 mm hinter einander eingeschaltet. Für das blaue Argonspektrum wurde dagegen der Röhre parallel eine Leydener Flasche von mässiger Grösse eingeschaltet.

1. *Spektrum des Heliums: nur ganz scharfe Linien.*

707 m $\mu$ schwach	495 m $\mu$	} stark.
688 „ mittelstark	470 „	
587 „ blendend hell	446 „	
502 „ sehr stark		

2. *Spektrum des Neons.*

Wellenlänge m $\mu$	Helligkeit	Wellenlänge m $\mu$	Helligkeit	Wellenlänge m $\mu$	Helligkeit
703	3	626	4	540	4
693	3	621	3	534	3
672	4	616	3	532	3
668	5	614	5	520	1
659	4	610	5	518	1
650	6	608	4	514	1
641	7	604	3	511	2
639	4	598	3	508	1
634	4	595	5	501	3
630	3	585	6		

3. *Spektra des Argons.*

a) *Rotes Spektrum (Druck 3 mm):*

707 m $\mu$ schwach			
696 " halbstark			
674 m $\mu$	561 m $\mu$	450 m $\mu$	} starke Linien.
640 "	556 "	435 "	
629 "	550 "	433 "	
602 "	545 "	420 "	
591 "	519 "	419 "	
574 "	517 "	416 "	

b) *Blaues Spektrum (Druck unter 1 mm, hohe Spannung):*

707 m $\mu$	500 m $\mu$	480 m $\mu$	443 m $\mu$
695 "	496 "	473 "	440 "
514 "	492,3 "	461 "	438 "
505 "	487 "	448 "	435 "

c) *Grünes Spektrum (Spektrum von Dorn, Druck 100 bis 200 mm):*

707 m $\mu$	559 m $\mu$	510 m $\mu$
696 "	555 "	474 "
656 bis 626 m $\mu$ helle Bande	551 "	472 "
619 " 612 " Bande	547 "	470 "
605 " 600 " "	545 "	468 "
596 m $\mu$	544 "	432 "
592 "	517 " sehr hell	421 "
564 " sehr hell	513 "	

4. *Spektrum des Kryptons.*

Wellenlänge m $\mu$	Helligkeit	Wellenlänge m $\mu$	Helligkeit	Wellenlänge m $\mu$	Helligkeit
646	8	558	10	463	2
643	3	518	3	457	1
609	3	483	1	450	5
607	3	485	1	445	3
602	3	477	4	438	4
600	3	474	5	431	5
566	3	466	2	427	4

5. *Spektrum des Xenons.*

Wellenlänge m $\mu$	Helligkeit	Wellenlänge m $\mu$	Helligkeit	Wellenlänge m $\mu$	Helligkeit
619	6	503	3	467	7
582	3	492	10	463	5
547	3	483	3	459	1
542	4	481	5	453	2
533	2	474	5	450	3
529	4				





## Spektra der Edelgase.

Zu Seite 212 von Erdmann. Lehrbuch der anorganischen Chemie, 2. Aufl.

Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn in Braunschweig.

20 11 74  
H. W. 11



keit  
orde  
spa  
Gas  
verf  
— ;  
und  
förr  
dich

An  
Fon  
inn  
Sch  
sto  
Zw  
fern  
(be  
übe  
den  
beh  
(ve

wie  
Mo  
Sti  
im  
Un  
Be

(ve  
von  
ger  
gell  
etw  
zu  
und  
die  
des  
als  
von  
bea  
spe  
der

zus  
setz

Die Haupteigenschaften des Heliums sind seine groÙe Leichtigkeit, seine Leitfähigkeit für den elektrischen Strom und die außerordentlich intensive Lichterzeugung bei der Einwirkung stark gespannter Ströme. Helium ist das zweitleichteste von allen bekannten Gasen; seine Dichte ist nur die doppelte des Wasserstoffs. Das Helium verflüssigt sich nach Olszewski noch nicht bei einer Temperatur von  $-264^{\circ}$ ; auch bei Anwendung größerer Mengen flüssigen Wasserstoffs und bei einem Überdruck von 1 Atm. bleibt reines Helium völlig gasförmig (Ramsay und Travers). Kein anderes Gas leistet der Verdichtung einen solchen Widerstand.

Eigen-  
schaften des  
Heliums.

Helium entspricht auch insofern den an ein ideales Gas zu stellenden Anforderungen, als bei seiner Erwärmung alle zugeführte Energie in Form geradliniger Bewegung, also als Gasdruck auftritt, nichts von innermolekularer Energie zu bemerken ist. Daher leitet es auch den Schall in normaler Weise, während die Hauptgase Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff bezüglich der Schallgeschwindigkeit infolge ihrer Zweiatomigkeit groÙe Unregelmäßigkeiten aufweisen. Damit hängt ferner zusammen, daß das Verhältnis der beiden spezifischen Wärmen (bei konstantem Druck und konstantem Volumen) bei dem Helium, überhaupt den Edelgasen wie bei den Metallen ein normales ist und den berechneten Wert  $\frac{5}{3}$  oder 1,67 annimmt, während die drei bisher behandelten Hauptgase auch in dieser Hinsicht sich anomal verhalten (vergl. S. 44).

Helium  
leitet den  
Schall nor-  
mal.

Dieses normale Verhalten des Heliums erklärt sich daraus, daß es wie die ebenfalls die Elektrizität gut leitenden Metalle aus einatomigen Molekülen besteht, während die Hauptgase Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff polymerisierte Grundstoffe sind, bei denen die beiden Atome im Molekül Bewegungen gegen einander auszuführen vermögen, ein Umstand, welcher bei diesen Hauptgasen einen Teil der zugeführten Bewegungsenergie scheinbar verschwinden läßt.

Helium ist  
einatomig.

Ganz besonders charakteristisch für das Helium ist sein Spektrum (vergl. Tafel II). Alle Linien des Heliums sind ausnehmend klar und scharf, von Banden oder verwaschenen Streifen ist das Spektrum völlig frei. Die geringsten Spuren von Helium erkennt man noch an dem Auftreten der gelben Linie, welche sich in nächster Nähe der Natriumlinie befindet, aber etwas mehr nach dem stärker brechbaren (violetten) Ende des Spektrums zu liegt. Bei einem Spektralapparat, der in der gewöhnlichen Weise Blau und Violett auf der rechten, Rot auf der linken Seite zeigt, hat man also die Heliumlinie rechts von der Natriumlinie zu suchen. Wenn die Streuung des Apparates eben ausreicht, um die Natriumlinie bei feiner Spaltstellung als Doppellinie erkennen zu lassen, so liegt die Heliumlinie bereits so weit von der Natriumlinie ab, daß eine Verwechslung ausgeschlossen ist. Man beachte jedoch, daß es bei der außerordentlichen Intensität des Heliumspektrums eines starken Natriumlichtes bedarf, damit die Natriumlinie neben der hellen Heliumlinie überhaupt sichtbar wird.

Helium-  
spektrum.

Erkennung  
des Heliums.

Im chemischen Verhalten scheint sich das Helium dem Stickstoff anzuschließen, welchen es in einer Anzahl von Mineralien begleitet oder ersetzt. Gleich diesem ist es in freiem Zustande sehr wenig geneigt, chemische

Chemisches  
Verhalten.

Verbindungen einzugehen. Gleichwohl ist das Helium zweifellos zur Bildung chemischer Verbindungen befähigt, wenn wir diese auch bisher noch nicht darzustellen vermögen. Die Entstehung der genannten heliumhaltigen Mineralien hat wahrscheinlich bei sehr hoher Temperatur stattgefunden, bei welcher ja auch der Stickstoff viel reaktionsfähiger ist als bei niedriger Temperatur. Die einzige, bis jetzt bekannte, wohl charakterisirte, schön krystallisirte Heliumverbindung ist der Cleveit; dieses Mineral ist aber von so komplizirter Zusammensetzung, daß wir über die Valenz des Heliums danach noch nichts aussagen können.

Geschicht-  
liches.

Die gelbe Linie des Heliumspektrums wurde im Jahre 1868 von Janssen und nachher von Lockyer in der Sonnenchromosphäre und den Sonnenprotuberanzen aufgefunden; er erkannte in Gemeinschaft mit Frankland, daß hier ein unbekanntes, dem Wasserstoff in seinem specifischen Gewichte nahestehendes Element vorliegen müsse und nannte dieses Element Helium (vom griechischen *ἥλιος*, *helios*, die Sonne). Palmieri fand bei der spektroskopischen Untersuchung eines irdischen Stoffes, nämlich eines lavaähnlichen Auswurfes des Vesuvkraters im Jahre 1882, dieselbe Linie. Ramsay und Cleve fanden unabhängig von einander im Jahre 1895, daß der von Nordenskjöld aufgefundene Cleveit ein eigentümliches, durch Leichtigkeit ausgezeichnetes Edelgas enthält, welches bei der spektroskopischen Untersuchung neben den anderen hellen Linien die charakteristische gelbe Linie lieferte, welche als identisch mit der Heliumlinie des Sonnenspektrums erkannt wurde.

## Neon, Ne.

Atomgewicht Ne = 19,86; Gasdichte (H = 1) 9,93.

Neon.

Dieses ebenfalls sehr niedrig siedende Edelgas ist ein Begleiter des Argons; verflüssigt man aus Luft dargestelltes Argongas unter Benutzung von im Vakuum siedender flüssiger Luft als Kühlmittel, so bildet das Neon den leichtflüchtigsten Teil. Die Trennung des Neons von dem Helium gelingt leicht durch Ausfrieren des Neons mittelst flüssigen Wasserstoffs; das Helium bleibt dabei gasförmig und kann mit Hülfe der Luftpumpe entfernt werden. Das Spektrum des Neons (S. 211 und Tafel II) zeichnet sich durch Reichtum an orangefarbenen Linien aus.

## Argon, Ar.

Atomgewicht Ar = 39,7. Molekulargewicht Ar = 39,7. Specifisches Gewicht (Wasserstoff = 1): 19,85. Dichte (Luft = 1): 1,38. Siedepunkt — 185°, Schmelzpunkt — 189,5°.

Vor-  
kommen.

Das Argon bildet einen nicht unwesentlichen Bestandteil der atmosphärischen Luft, von deren Gewicht es gegen 0,9 Prozent ausmacht; auch in einer Anzahl von Quellen kommt es vor, z. B. über 1 Prozent in den Geyserquellen von Reykjavik (Island), ferner in den Quellen von Wildbad im Schwarzwald, in der alten Schwefelquelle von Harrogate (Yorkshire, England) und in zahlreichen Pyrenäenquellen.

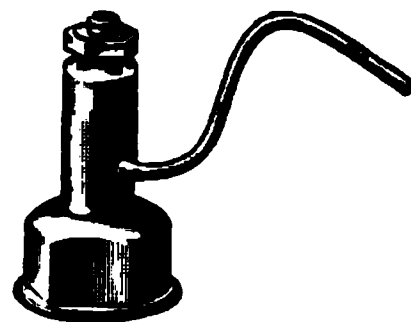
Darstellung.

Zur Darstellung des Argons geht man von gewöhnlicher atmosphärischer Luft aus, befreit diese durch Alkalien von Kohlensäure, durch die bekannten Trockenmittel von Wasserdampf und durch glühendes Magnesium von Sauerstoff und Stickstoff<sup>1)</sup>. Was übrig bleibt, nennt man Argon (vom griechischen

<sup>1)</sup> Von anderen Autoren ist vorgeschrieben worden, den Luftsauerstoff vor dem Überleiten der Luft über das Magnesiummetall zu entfernen; es

*ἄργος*, *argos*, träge, d. h. zu chemischer Umsetzung nicht fähig). Um sämtlichen Stickstoff der Luft zu entfernen, muß der zunächst gewonnene Luftrückstand (Rohargon) wiederholt über Magnesiummetall geleitet werden. Dies wird am bequemsten erreicht, indem man das Rohargon in einem geschlossenen Kreisstrome über glühendes Magnesium zirkulieren läßt, bis eine eingeschaltete Funkenstrecke bei spektroskopischer Untersuchung keine Spur des Stickstoffspektrums mehr erkennen läßt. Das Magnesium bringt man in ein nahtloses Eisenrohr von 110 cm Länge und 38 mm lichter Weite, welches in einen kräftig heizenden (Glaser'schen) Verbrennungsofen eingelegt werden kann. Die herausstehenden Enden des Rohres, welche kalt gehalten werden müssen, beschickt man nicht mit Magnesiumfeile, sondern füllt die hier verbleibenden leeren Räume mit ordinären Granaten aus. Sowohl das Magnesiummetall als auch die Granaten müssen vor der Verwendung durch Erhitzen sorgfältig von Fett und Feuchtigkeit befreit werden; bei dem Magnesium, welches in Form eines ziemlich feinen Pulvers (gefeilt und gesiebt) angewendet wird, muß das Ausglühen im Wasserstoffstrome geschehen. Das Eisenrohr wird dann an beiden Enden durch Verschlussstücke aus Rotguß (Figur 81) verschlossen, welche innen mit passenden Schraubenwindungen versehen und zur bequemen Dichtung mit Weichblei ausgegossen sind. Diese Verschlussstücke tragen, wie aus Figur 81 ersichtlich ist, einen seitlichen Ansatz aus ganz dünnem Messingrohr und sind am oberen Ende mit einer Stopfbüchse versehen, in welche die runden Enden eines in der Mitte kantigen, gegen 130 cm langen Rührers hineinpassen. Dieser eiserne Rührer ist in Figur 82 (a. f. S.) dargestellt; die an den Enden sitzenden Handhaben von Messing werden nur lose aufgesetzt, wenn man, infolge einer Verstopfung des mit Magnesium gefüllten Rohres, von dem Rührer Gebrauch zu machen genötigt ist. Die Figur 83 (a. f. S.) zeigt eine solche Handhabe von Messing mit ihrer auf das Ende des Rührers passenden vierkantigen Durchlochung.

Fig. 81.



*Verschlussstück  
aus Rotguß (zur  
Argondarstellung).*

Die Bewegung des kreisenden Gasstromes geschieht durch eine kleine Quecksilberpumpe mit vier Glashähnen, deren sanduhrartige Einrichtung durch Figur 84 erläutert wird. Sind, wie in unserer Figur, die Hähne *a* und *a'* geöffnet, die Hähne *b* und *b'* dagegen geschlossen, so fließt das Quecksilber aus dem Bassin *B* in das Bassin *B'*, dort eine seinem Volumen gleiche Gasmenge verdrängend, welche in der durch die Pfeile angedeuteten Richtung nach der Ausströmungsöffnung *Oa* fortgetrieben und durch eine in *Oe* einströmende neue Gasmenge ersetzt wird. Schließt man nun die Hähne *a* und *a'*, stellt den Apparat auf den Kopf und öffnet die Hähne *b* und *b'*, so entleert sich das Bassin *B'*, es füllt sich *B* mit Quecksilber und eine entsprechende Gasmenge wird wiederum durch dieselbe Ausströmungsöffnung *Oa* herausgedrückt, eine entsprechende Gasmenge durch *Oe* angesogen. Wie man sieht, bleibt der Sinn der erzeugten Gasbewegung stets der gleiche,

führt dies aber zu einer ganz unnötigen Komplikation des Apparates, und, namentlich wenn man brennenden Phosphor oder Chromchlorürlösung als Absorptionsmittel verwendet, auch zur Gefahr einer Verunreinigung, z. B. mit sehr lästigen Arsenverbindungen. Da der Luftsauerstoff zur Bindung nur den vierten Teil von der für den Luftstickstoff erforderlichen Magnesiummenge beansprucht, so ist, wenn man die Luft direkt von dem Metall absorbieren läßt, der Mehrbedarf an Magnesiummetall verhältnismäßig gering.

wie oft man auch die Gasuhr durch Umdrehung in Thätigkeit setzen möge und es gelingt so mittels dieses kleinen Apparates von etwa 17 cm Höhe, eine relativ große Gasmenge beliebig oft im Kreisstrom durch das Absorptionsrohr mit Magnesium hindurchzutreiben.

Fig. 83.

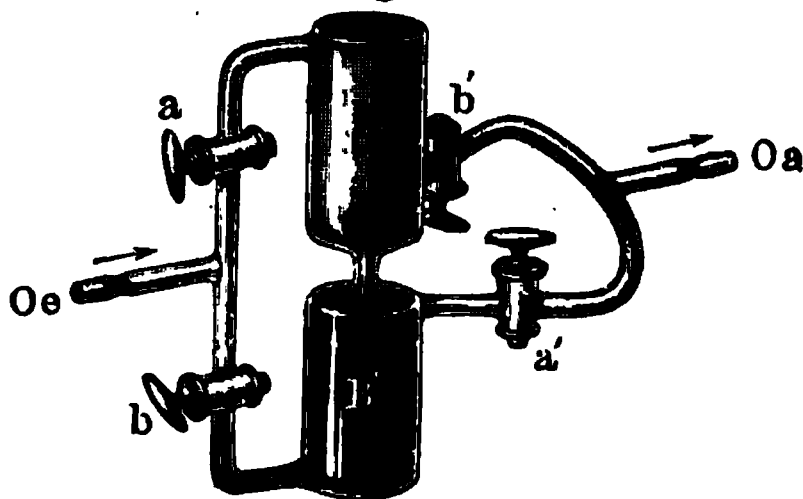


*Handhabe von  
Messing (zur Argon-  
darstellung).*

Die in Figur 85 abgebildete Funkenstrecke gestattet, während des Verlaufes der Operation jederzeit die Qualität des in den Apparaten kreisenden Gasstromes zu kontrolliren und das

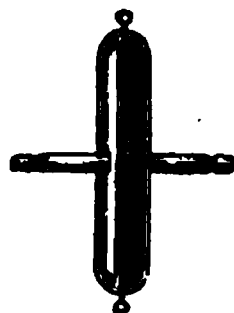
Fortschreiten der Reinheit des gewonnenen Argons zu beobachten. Man läßt zu diesem Zwecke zwischen den einander sehr nahestehenden Aluminiumdrähten des kleinen Apparates einen starkgespannten<sup>1)</sup> Induktionsstrom (dem Funkenröhrchen parallel wird als Kondensator eine Batterie von etwa sechs Leydener Flaschen eingeschaltet) übergehen, wobei schon mit unbewaffnetem Auge zu erkennen ist, wenn die

Fig. 84.



*Quecksilberpumpe zur Bewegung des  
kreisenden Gasstromes (Argondar-  
stellung). a, b, a', b' Glashähne.  
B leeres, B' volles Quecksilberbassin.*

Fig. 85.



*Funkenstrecke  
mit Aluminiumelektroden (zur Argon-  
darstellung).*

Apparate sich mit Argon füllen; der Funke wird weißleuchtend und gewinnt einen stärkeren Glanz. Im Spektroskop zeigen sich dann die Argonlinien, während die Stickstoffbanden allmählich verschwinden.

Einen Hilfsapparat, welcher die Gewinnung reinen Argons wesentlich erleichtert, zeigt die Fig. 86. Zwei Stücke nahtlosen Eisenrohres von je 185 mm Länge und 15 mm lichter Weite sind durch einen Bügel von dünnem, aber starkwandigem Kupferrohr mit einander verbunden und in den offenen Enden mit Verschraubungen aus Rotguß versehen. Das eine dieser Eisenrohre wird mit etwas metallischem Lithium (vergl. S. 146) oder mit der Hempel'schen Mischung (S. 218), das andere mit Bleichromat beschickt. Das Bleichromat wird sofort erhitzt, sobald man den ganzen Apparat zur Argondarstellung in Thätigkeit setzt; es dient dazu, Spuren von Wasserstoff oder von Ammoniak,

<sup>1)</sup> Ein Induktor der auf S. 114 u. 210 angegebenen Art wird für diesen Zweck passend mit vier Akkumulatoren gespeist.

Fig. 82.



*Eiserner Rührer (zur Argondarstellung).*



welche sich beim Überleiten von Gasen über Magnesium beziehungsweise Magnesiumnitrid stets bilden, zu zerstören. Das Lithium erhitzt man erst

Fig. 86.



*Doppelrohr für Lithium und Bleichromat (zur Argondarstellung).*

dann, wenn das Spektroskop anzeigt, daß bereits fast reines Argongas vorhanden ist; die letzten Spuren von Stickstoff werden dann durch das Lithium (oder die Hempel'sche Mischung) entfernt.

Der gesamte Apparat ist in Figur 87 dargestellt. Die zur Verarbeitung gelangende Luft tritt bei *k* durch eine Waschflasche mit Kalilauge in den Apparat ein, passiert die mit Natronkalk gefüllten Trockenröhren *t*, die mit

*k* Waschflasche mit Kalilauge, *t* Trockenrohre mit Natronkalk, *s* Waschflasche mit Schwefelsäure, *p* und *p'* Phosphorperoxydrohre, *s'* Rohr mit Bimsstein und Schwefelsäure, *l* Eisenrohr mit Lithium, *cr* Eisenrohr mit Bleichromat, *g* Gasuhr zur Bewegung des Kreisstromes, *m* Manometer, *f* Funkenstrecke.

destillirter Schwefelsäure beschickte Waschflasche *s* und tritt dann in den Kreisstrom ein. Sobald das in dem Verbrennungssofen *V* liegende Eisenrohr mit Magnesium glühend geworden ist, findet ein lebhaftes Ansaugen von Luft statt, welche in dem mit Phosphorperoxyd gefüllten Rohre *p* von den letzten Spuren von Feuchtigkeit befreit wird, ehe sie in das Eisenrohr eintritt. Hat sich in dem Eisenrohr eine gewisse Menge von Argon angesammelt, so läßt das Zuströmen von Luft nach. Man setzt dann die zur Hälfte mit Quecksilber gefüllte Gasuhr *g* in Thätigkeit, welche den Gasstrom in dem durch die Pfeile angedeuteten Sinne in kreisförmige Bewegung setzt. Dadurch wird das Argon aus dem großen Eisenrohre herausgesaugt, es passiert die Reinigungsapparate *s'*, *p'*, *l* und *cr*, geht dann durch die Gasuhr und wird dem Ballon *b* zugeführt, welcher zur Aufbewahrung des Argons bestimmt ist. Sobald man in der beschriebenen Weise das Argon aus dem großen Eisenrohre herausgesaugt hat, nimmt das Magnesium wieder sehr lebhaft Luft auf,

was man an dem starken Gasstrome erkennt, welcher die Waschflaschen *k* und *s* durchstreicht. Will das Quecksilber in der Gasuhr *g* nicht mehr regelmässig ablaufen, so liegt eine Verstopfung des Rohres mit Magnesium vor, die deswegen sehr leicht eintritt, weil das Magnesiumnitrid einen größeren Raum einnimmt als das metallische Magnesium. Man hat dann nur nötig, den das große Eisenrohr der Länge nach durchsetzenden Rührer (Figur 82) ein wenig zu drehen, was mit Hülfe der Handhaben *h* sehr leicht geschehen kann. Zum Schluss, wenn die Luftaufnahme nachlässt, verbindet man die Waschflasche *k* mit einem Gasometer und drückt auf diese Weise so lange Luft in den Apparat hinein, bis das Manometer *m* dauernd einen kleinen Überdruck anzeigt und schließt dann das Argon bei *kl* durch eine Klemmschraube von der Außenluft ab. Will nun das Magnesium keinen Stickstoff mehr absorbieren und zeigt auch das bei der Funkenstrecke *f* beobachtete Spektrum das nahezu vollständige Verschwinden des Stickstoffs an, so erhitzt man zum Schluss das mit metallischem Lithium gefüllte Rohr *l*, wodurch die letzten Spuren von Stickstoff rasch aufgenommen werden. Man verschließt nun die beiden Hähne des Ballons *b* und bringt die hier gesammelte Argonmenge in Sicherheit. Das in den übrigen Teilen des Kreisstromes enthaltene Argon drückt man mit Hülfe von Kohlensäure heraus und fängt es über Kalilauge auf. Die so erhaltene Portion des Gases ist weniger rein, leistet aber vorzügliche Dienste bei einer Wiederholung der Darstellungsoperation. Lässt man nämlich einen solchen Argonvorrat zum Anfange der Operation anstatt Luft durch *k* eintreten, so wird die Dauer des Versuches natürlich ganz erheblich abgekürzt und man kann mit der gleichen Menge von Magnesiumpulver einen größeren Ballon *b* mit Argon anfüllen.

Hempel'sche Mischung.

An Stelle des Magnesiums ist auch ein Gemisch von Magnesium und Ätzkalk zur Absorption des Stickstoffs aus der Luft empfohlen worden; ein solches Gemisch soll, infolge intermediärer Bildung von metallischem Calcium, den Luftstickstoff noch schneller aufnehmen als das reine Magnesium. Indessen nimmt ein solches Gemisch natürlich einen erheblich größeren Raum ein als das reine Magnesiumpulver und ist nach dieser Hinsicht somit von geringerer Leistungsfähigkeit. Für die Darstellung kleiner Argonmengen empfiehlt Hempel als Stickstoffabsorptionsmittel ein Gemisch von 5 g grobgepulvertem, frisch gebranntem Calciumoxyd mit 1 g Magnesiumfeile und  $\frac{1}{4}$  g feingehacktem Natrium.

Eine ganz andere Methode, um Argon aus Luft zu gewinnen, beruht auf dem Verfahren von Cavendish (vergl. bei Stickstoff). Man mischt die Luft mit überschüssigem Sauerstoffgas und bewirkt durch elektrische Entladung die Vereinigung des Stickgases mit Sauerstoff zu Salpetersäure unter Mitwirkung von Wasserdampf. Diese Umsetzung wird außerordentlich erleichtert durch die Anwesenheit von Ammoniakgas, welches sich mit der entstehenden Salpetersäure sofort zu festem Ammoniumnitrat vereinigt. Statt durch elektrische Entladung kann man eine solche Verbrennung des Luftstickstoffs auch durch Knallgasexplosion einleiten und die Absorption der Salpetersäure statt durch Ammoniak durch Alkalilauge bewirken.

Eigenschaften.

Das Argon ist ein bei gewöhnlicher Temperatur permanentes, den Gasgesetzen mit großer Genauigkeit gehorchendes einatomiges Gas, welchem das spezifische Gewicht 19,81 (Wasserstoff = 1) und daher das Atomgewicht und Molekulargewicht 39,62 zukommt. Die spezifische Wärme bei konstantem Druck beträgt 0,123 (Dittenberger), das Verhältnis der beiden spezifischen Wärmen, berechnet aus der in geräumigen Röhren bestimmten Schallgeschwindigkeit, hat nach Dorn

den Wert 1,67. Die Ausströmungsgeschwindigkeit (S. 65) bestätigt die Einatomigkeit (S. 41) des Argons (Donnan). Das Lichtbrechungsvermögen ist etwas kleiner, die Viskosität erheblich größer als diejenige der Luft. Der Brechungsindex beträgt nach Rayleigh 0,96 und die Viskosität 1,21. Das Argon verdichtet sich erst bei sehr niedriger Temperatur und siedet bei  $-186,1^{\circ}$  (Ramsay und Travers, aus Dampfdruckmessungen berechnet). Wenige Grade unterhalb seines Siedepunktes erstarrt es zu einer eisähnlichen Masse, welche bei  $-189,5^{\circ}$  schmilzt. Die kritische Temperatur liegt bei  $-117,4^{\circ}$ , dabei beträgt der kritische Druck 52,9 Atmosphären.

Das Argon leitet den elektrischen Strom wesentlich besser als die zweiatomigen Gase und giebt bei der elektrischen Entladung je nach dem im Plückerrohr vorhandenen Drucke und auch je nach der Natur des angewandten Stromes Spektra, welche alle sehr linienreich sind, aber unter einander wesentliche Verschiedenheiten aufweisen. Bei sehr starker Verdünnung und Spannung (unter 1 mm Druck) treten die blauen Linien, bei einem Drucke von etwa 3 mm und geringerer Spannung die roten Linien stärker hervor; bei sehr starken Stromintensitäten und Konzentrationen von 20 mm an ändert sich die Helligkeit der Linien (Weißes Spektrum von Eder und Valenta). Bei noch größerer Konzentration (100 bis 200 mm Druck) erhält man wieder ein wesentlich anderes Bild, welches helle grüne Linien enthält (Dorn'sches Argonspektrum). Das rote, das blaue und das Dorn'sche Argonspektrum sind auf Tafel II, nach der Natur gezeichnet, wiedergegeben (siehe bei Helium, S. 212). Alle drei Spektra haben nur zwei verhältnismäßig schwache Linien im Rot ( $\lambda = 707$  und  $\lambda = 696$ ) mit einander gemeinsam.

Argon ist in Wasser löslich, und zwar bei Zimmertemperatur etwa 40 ccm im Liter. Infolgedessen findet man natürlich auch etwas Argon im Meerwasser, Flußwasser, Seewasser und Regenwasser. Die argonhaltigen Quellen, von denen oben (S. 214) die Rede war, enthalten das Edelgas teils gelöst, teils in Gasform. Löslichkeit.

Verbindungen des Argons sind nicht bekannt; die hierüber hier und da gemachten Mitteilungen beruhen auf Irrtümern. Über das chemische Verhalten des Argons läßt sich daher vor der Hand nichts weiter aussagen, als daß es ein außerordentlich inertes Gas ist, welches mit keinem bekannten chemischen Stoffe reagiert. Da dieses Gas nur ein Atom im Molekül enthält, so muß es ein Grundstoff sein. Es ist jedoch nicht ausgeschlossen, daß die als Argon bezeichneten Luftrückstände noch Beimengungen anderer inerter Gase enthalten und daß die Eigenschaften des reinen Argons noch etwas andere sind als die des bis jetzt untersuchten Luftrückstandes. Jedenfalls enthält alles Argon Spuren von Helium, wie sich bei der spektroskopischen Untersuchung mit Sicherheit ergibt. Die Behandlung mit flüssigem Wasserstoff oder das Waschen mit flüssigem Sauerstoff sind die besten Chemisches Verhalten.

Mittel, um Spuren solcher Fremdgase aus dem Argon zu entfernen: die Atmolyse (Diffusion durch poröses Material) reicht dazu nicht aus.

Geschicht-  
liches.

Cavendish beobachtete im Jahre 1785, daß ein Rückstand von etwa 0,6 Volumprozent hinterbleibt, wenn man aus der Luft den Sauerstoff und den Stickstoff entfernt. Rayleigh fand 1894, daß atmosphärischer (argonhaltiger) Stickstoff um  $\frac{1}{2}$  Prozent schwerer ist als reiner Stickstoff (vergl. S. 144). Rayleigh und Ramsay stellten daher größere Mengen des von Cavendish erwähnten Rückstandes her, nach Methoden, welche den oben beschriebenen ähnlich sind, und wiesen nach, daß wir es hier mit einem eigentümlichen Grundstoffe zu thun haben, der vielleicht noch einen ihm in den physikalischen Eigenschaften ähnlichen Begleiter (Metargon?) besitzt.

Krypton  
und Xenon.

Viel besser charakterisirt als das zweifelhafte „Metargon“ sind die hochsiedenden Begleiter des Argons, welche aus den beim Verdunsten größerer Mengen flüssiger Luft hinterbleibenden Rückständen herausgearbeitet werden können. Diese Rückstände sind ziemlich reich an Krypton, einem Edelgase, dessen Spektrum (vergl. S. 212 und Tafel II) namentlich durch eine grüne Linie auffällt, die auch bei unreinem Gase schon sehr hervortritt und identisch mit der grünen Linie des Nordlichtes ist. In äußerst geringer Menge ist endlich in diesen Luftrückständen ein noch schwereres Edelgas enthalten, welchem Ramsay und Travers den Namen Xenon erteilt haben. Das Spektrum des Xenons (S. 212 und Tafel II) ist namentlich durch eine Anzahl blauer Linien ausgezeichnet; dabei muß aber wohl beachtet werden, daß das Xenon, ebenso wie das Argon, sehr verschiedenartige Spektralbilder liefert, je nach den Bedingungen, unter denen man die Entladung durch die Röhre gehen läßt. Nach den Untersuchungen ihrer Entdecker Ramsay und Travers kommt dem Krypton die Dichte 40,5 und dem Xenon die Dichte 63,55 zu, woraus sich die Atomgewichte  $Kr = 81,0$  und  $Xe = 127,1$  ergeben. Ladenburg und Krügel fanden freilich für Krypton die viel niedrigere Zahl  $Kr = 58,4$ , haben aber nach ihren eigenen spektroskopischen Angaben wohl ein Gemisch in Händen gehabt.

## Die atmosphärische Luft.

Siedepunkt: inkonstant, beginnt bei  $-195^{\circ}$  zu siedeln. Spezifisches Gewicht im flüssigen Zustande (Wasser = 1): 0,9 bis 1,13 (je nach dem Sauerstoffgehalte); im gasförmigen Zustande (Wasserstoff = 1): 14,375. Absolutes Gewicht: 100 ccm unter Normalbedingungen wiegen 0,1293 g. Prozentische Zusammensetzung nach dem Gewicht: 100 g trockene Luft enthalten 75,95 g Stickstoff, 23,10 g Sauerstoff, 0,90 g Argon und 0,05 g Kohlendioxyd. Zusammensetzung nach dem Volumen: 100,00 ccm trockene Luft enthalten im Durchschnitt 78,40 ccm Stickstoff, 20,94 ccm Sauerstoff, 0,63 ccm Argon und 0,03 ccm Kohlendioxyd. Der Wasserdampfgehalt der Luft beträgt im Durchschnitt 1,3 Volumprocente (oder 0,84 Gewichtsprocente).

Unter Atmosphäre (vom griechischen *ἄτμος*, *atmos*, der Dunst und *σφαῖρα*, *sphaira*, die Kugel) oder atmosphärischer Luft verstehen wir die unseren Planeten umgebende gasförmige Hülle, welche in innigster Beziehung zum Lebensprozesse der Tiere und Pflanzen steht. Die wesentlichsten, für die vegetativen Prozesse unumgänglich notwendigen Bestandteile der Luft sind Sauerstoff, Stickstoff, Wasserdampf und Kohlendioxyd, sowie die in sehr kleiner Menge in der Atmosphäre vorkommenden Verbindungen des Stickstoffs mit Sauerstoff

und Wasserstoff (Ammoniumnitrit und Ammoniumnitrat). Die Luft ist ein Gemenge aller dieser wichtigen Substanzen, zu denen sich noch die Edelgase gesellen, die bis jetzt mehr ein theoretisches Interesse besitzen, da von einer Bedeutung dieser Stoffe für die Tier- oder Pflanzenwelt bislang noch nichts bekannt geworden ist. Unter allen diesen Substanzen überwiegen der Menge nach die beiden Hauptgase Stickstoff und Sauerstoff außerordentlich.

*Bestandteile trockener Luft pro 1 cbm und pro 1 kg.*

784	Liter Stickstoff	=	983 g	759,5 g Stickstoff	=	605,5 Liter
209,4	„ Sauerstoff	=	299 „	231,0 „ Sauerstoff	=	162,0 „
6,3	„ Argon	=	10,4 „	9,0 „ Argon	=	5,25 „
0,3	„ Kohlensäure	=	0,6 „	0,5 „ Kohlensäure	=	0,25 „
<hr/>						
1000,0	Liter = 1 cbm Luft	=	1293,0 g	1000 g = 1 kg Luft	=	773,0 Liter

Als Begleiter des Argons sind auch Helium, Neon, Krypton und Xenon in der Luft enthalten, aber nur in sehr geringen Mengen, zum Teil spärlicher als Gold im Meerwasser (600 cbm Luft enthalten nach Ramsay 4 ccm Xenon).

Auf den Gehalt der Luft an Sauerstoff, Stickstoff und Argon bleiben alle Verhältnisse des Klimas, der Erhebung über die Meeresfläche, der geographischen Breite, der Vegetation etc. ohne bemerkbaren Einfluß; es besitzt die Luft somit eine Unveränderlichkeit der Zusammensetzung, welche bei dem Umstande, daß derselben durch die zahllosen Verbrennungs- und Oxydationsprozesse auf unserer Erdoberfläche, sowie durch die Respiration so vieler Millionen von Tieren und Menschen in jedem Augenblicke unseres Daseins große Quantitäten Sauerstoff entzogen werden, unverständlich bleiben würde, wüßte man nicht, daß der Sauerstoff vermittelt der Pflanzen wieder in die Luft zurückkehrt (S. 86, vergl. auch bei Kohlenstoff).

Viel weniger konstant ist der Gehalt der Luft an Wasserdampf, welcher im Durchschnitt dem Gewicht nach 0,84 Prozent beträgt. Da die Dichte des Wasserdampfes nur 0,62 beträgt, so ist feuchte Luft leichter als trockene. Auch der Kohlensäuregehalt ist gewissen Schwankungen unterworfen; er scheint in einer gewissen Höhe etwas größer zu sein (0,033 Prozent) als zu ebener Erde (0,029 Prozent), weil hier die Vegetation durch ihren ständigen großen Kohlensäurebedarf den Gehalt herabmindert, während Vulkane und Schlote die oberen Luftschichten mit Kohlendioxyd anreichern. Auch der an sich sehr minimale Gehalt der Luft an Ozon steigt nach Thierry in größeren Höhen bis zum vierfachen des Normalen, d. h. bis auf gegen 0,1 mg pro Kubikmeter.

Wassergehalt, Kohlensäuregehalt, Ozongehalt der Luft.

Von einigen Forschern des Altertums, deren Ansichten, obwohl durch keine richtigen Beobachtungen und Versuche gestützt, jahrtausendelang die herrschenden wurden, ist die Luft als ein einfacher Körper, also als ein Grundstoff oder Element, angesehen worden. Die

Gründe, welche uns zwingen, die Luft nicht als eine chemische Verbindung, sondern als ein Gemenge aufzufassen, sind folgende:

1. In der atmosphärischen Luft finden sich die Eigenschaften sowohl des Sauerstoffs wie des Stickstoffs wieder, nur durch ihre gleichzeitige Gegenwart modifiziert, während durch Verbindung solcher Grundstoffe neue Körper mit neuen Eigenschaften entstehen.

2. Die Erfahrung lehrt, daß bei der chemischen Vereinigung zweier Gase stets Wärme frei wird; wenn man aber Stickstoff und Sauerstoff in dem Verhältnisse mischt, wie sie in der Luft enthalten sind, so bemerkt man keinerlei Wärmeentwicklung, und das Gemenge besitzt gleichwohl alle Eigenschaften der atmosphärischen Luft.

3. Es ist ein allgemein gültiges Gesetz, daß sich Gase stets nach einfachen Raumverhältnissen chemisch vereinigen. Das der gefundenen Zusammensetzung am meisten sich nähernde einfache Raumverhältnis der Bestandteile der atmosphärischen Luft wäre aber 80 Prozent Stickstoff und 20 Prozent Sauerstoff. Diese Zahlen entfernen sich von den gefundenen viel zu sehr, als daß man die Differenz Beobachtungsfehlern oder der Unvollkommenheit der Methode zuschreiben könnte, wozu man um so weniger berechtigt ist, als die nach den verschiedensten Methoden angeführten Luftanalysen stets zu demselben Resultate geführt haben.

4. Wasser, mit atmosphärischer Luft geschüttelt, oder überhaupt längere Zeit damit in Berührung, löst eine gewisse Menge davon auf. Treibt man aber diese Luft aus dem Wasser aus und analysiert sie, so findet man, daß sie nicht die Zusammensetzung besitzt, wie die atmosphärische Luft, was doch der Fall sein müßte, wenn die Luft eine chemische Verbindung wäre, sondern man findet sie sauerstoffreicher. 100 Raumteile einer solchen, vom Wasser aufgelösten Luft enthalten 34,9 Raumteile Sauerstoff und 65,1 Raumteile Stickstoff.

Eigen-  
schaften der  
atmosphäri-  
schen Luft.

Flüssige  
Luft.

Aufbe-  
wahrung  
flüssiger  
Luft.

Die Luft ist ein schlechter Wärme- und Elektrizitätsleiter, namentlich im trockenen Zustande; ein Liter davon wiegt unter Normalbedingungen 1,293 g. Sie läßt sich bei niedriger Temperatur verflüssigen, wobei Kohlendioxyd, falls es nicht vorher entfernt ist, sich im festen Zustande abscheidet. Nach dem Filtriren der trüben Flüssigkeit hinterbleibt eine klare Mischung flüssigen Stickstoffs und Sauerstoffs, welche bereits bei dem Siedepunkte des Stickstoffs zu kochen beginnt. Während ein Gemisch flüssigen Stickstoffs mit flüssigem Sauerstoff in dem atmosphärischen Verhältnis ein spezifisches Gewicht von 0,9 besitzt, sinkt die 50 bis 55 Proz. Sauerstoff enthaltende Lindeluft (S. 225), in genügenden Mengen in Wasser gegossen, darin unter. Je mehr Stickstoff die flüssige Luft verliert, desto bläulicher wird ihre Farbe und desto höher gleichzeitig ihr Siedepunkt und ihr spezifisches Gewicht. Der schließlich hinterbleibende Sauerstoff mit einem Gehalte von 7,6 Proz. Fremdgasen siedet nach Holborn und Wien bei  $-183,2^{\circ}$ , also anscheinend noch etwas höher als reiner Sauerstoff. Flüssige Luft läßt sich nur in offenen Gefäßen aufbewahren. Man benutzt dazu nach Weinhold doppelwandige Gefäße, deren Mantelraum sehr sorgfältig evakuiert ist, um die Wärmezufuhr durch Leitung auszuschließen. Vorzügliche Dienste leistet namentlich das neuerdings von Weinhold konstruirte vierwandige Gefäß (Fig. 88), in welchem sich 20 bis 50 ccm flüssige Luft mehrere Stunden lang im stationären

Zustande halten. Zur längeren Aufbewahrung flüssiger Luft benutzt man Vakuumgefäße, welche zur Abhaltung der strahlenden Wärme versilbert sind. Auf diese Weise gelingt es, ein Quantum von ein bis zwei Litern flüssiger Luft 8 bis 14 Tage lang zu erhalten, da der tägliche Verlust nur etwa 100 g beträgt.

Fig. 88.

Wegen der Tendenz der Luft, in den flüssigen Zustand überzugehen, zeigen Luftthermometer bei solchen Temperaturen, die nicht weit vom Siedepunkte der Luft abliegen, nicht mehr ganz richtig. Gegen ein Wasserstoff- oder Heliumthermometer zeigt das Luftthermometer (S. 32) bei  $-185^{\circ}$  um einen halben Grad, bei  $-190^{\circ}$  schon um  $0,7^{\circ}$  zu niedrig.

Luftthermo-  
meter  
weichen  
etwas vom  
Wasserstoff-  
thermo-  
meter ab.

Der jährliche mittlere Druck, welchen die Luft an der Meeresfläche (Atlantischer Ocean unter dem 45. Grade nördl. Breite) ausübt, ist gleich dem Drucke einer Quecksilbersäule von 760 mm Höhe oder 1,033 kg pro Quadratcentimeter. Der Luftdruck und die Dichtigkeit der Luft nehmen mit der Erhebung über die Meeresfläche ab. Zu Potosi, in einer Höhe von 4296 m, beträgt der Luftdruck nur noch das 0,62fache von demjenigen, welcher am Ufer des Meeres herrscht. Aus Berechnungen ergibt sich, daß die atmosphärische Luft eine Grenze hat, und ihre Gesamthöhe ungefähr 80 km beträgt.

Der mittlere  
Druck der  
Luft an der  
Meeres-  
fläche ist —  
dem Drucke  
einer Queck-  
silbersäule  
von 760 mm  
Höhe.

Die Dichtig-  
keit der Luft  
nimmt mit  
der Erhe-  
bung über  
die Meeres-  
fläche ab.

Weinhold'sches Gefäß für flüssige Luft.

Auch an der Meeresfläche ist indessen der Druck der Luft gewissen Schwankungen unterworfen, welche in ihrem wechselnden Feuchtigkeitsgehalte, in Luftströmungen und in der sphäroidischen Gestalt der Erde begründet sind.

Unter Barometerstand verstehen wir die Höhe der Quecksilbersäule im Barometer, die nach der Verschiedenheit des Luftdruckes natürlich eine verschiedene und dem Luftdrucke proportional ist. Unter Normalbarometerstand verstehen wir den mittleren Barometerstand an der Meeresfläche (Atlantischen Ocean), d. h. eine Höhe der Quecksilbersäule von 760 mm unter dem 45. Breitengrade (S. 78).

Barometer-  
stand. Nor-  
malbaro-  
meterstand.

Die Diffusion der atmosphärischen Luft durch poröse starre Körper ist von großer hygienischer Wichtigkeit. Da der Mensch mit jedem Atemzuge etwa  $\frac{1}{2}$  Liter, in der Stunde mehr als  $\frac{1}{2}$  cbm Luft einatmet, die wieder ausgeatmete Luft aber in 100 ccm nur

Hygienische  
Bedeutung  
des Luft-  
wechsels.



Diffusion  
der Luft  
durch  
Mauer-  
wände und  
durch Tex-  
tilstoffe.

16,03 ccm Sauerstoff und daneben 4,38 ccm Kohlendioxyd enthält, so ist ein Luftwechsel, d. h. die Zufuhr frischer, sauerstoffreicher und kohlen säure armer Atemluft ein sanitäres Erfordernis. Der Gesamtverbrauch an Sauerstoff beträgt bei einem erwachsenen Menschen in 24 Stunden  $\frac{3}{4}$  kg oder mehr als  $\frac{1}{2}$  cbm Sauerstoff; diese Sauerstoffaufnahme geht nicht allein durch die Lungenatmung, sondern auch durch Hautatmung von stat ten. In unseren Wohnungen wird nun der zur Gesundheit notwendige Luftwechsel nicht allein durch das Öffnen der Fenster und Thüren vermittelt, sondern in viel höherem Grade durch die Poren unserer Mauerwände. Je leichter die Diffusion durch diese von stat ten geht, desto vollständiger wird der Luftwechsel sein; Ziegel und Sandsteine sind wegen ihrer porösen Beschaffenheit dem Marmor und Granit in dieser Beziehung vorzuziehen. Häuser von Eisen oder Glas, durch welche eine Diffusion schwierig oder nicht stattfindet, sind wegen mangelnden Luftwechsels nicht wohnlich. Die Schädlichkeit feuchter Wohnungen beruht zum Teil darauf, daß die Feuchtigkeit die Poren der Bausteine wie des Mörtels in Form kleiner Wassersperren verschließt, und letztere dadurch für die Diffusion der Luft untauglich macht. Die Verwendung luftdichter Materialien, wie z. B. Gummi, zu Kleidungsstoffen ist aus dem erörterten Grunde nur in sehr engen Grenzen zulässig, denn den Gummistoffen fehlt die Luftdurchlässigkeit, die den porösen Textilstoffen in sehr vollkommenem Malse eigen ist.

Eudiometri-  
sche Me-  
thoden.

Die Methoden, deren man sich bedient, um die Zusammensetzung der Luft, sowohl der frischen, als auch solcher, die durch Atmungs- oder Verbrennungsvorgänge verändert ist, zu ermitteln, heißen eudiometrische. Sie beruhen alle darauf, daß man einem vorher genau gemessenen Volumen Luft mittels eines leicht oxydirbaren Körpers, wie Wasserstoff, Phosphor, fein verteiltes Eisen u. a. m., den Sauerstoff entzieht, und das Volumen des verschwundenen Sauerstoffgases, oder das des rückständigen Stickstoffgases, durch Messung bestimmt. Geschieht die Sauerstoffentziehung durch Wasserstoff, so setzt dieselbe die chemische Vereinigung des in der Luft enthaltenen Sauerstoffs mit dem Wasserstoffe durch den elektrischen Funken voraus. Man bestimmt, unter Berücksichtigung des Druckes und der Temperatur, das in einer Meßröhre (Eudiometer) über Quecksilber abgesperrte, zu analysierende Luftvolumen genau, läßt etwa die Hälfte dieses Volumens an Wasserstoffgas hinzutreten, mißt das Volumen des Gasgemenges und veranlaßt die Verpuffung, indem man einen elektrischen Funken durch dasselbe schlagen läßt (S. 232). Sofort steigt das Quecksilber im Eudiometer, da nun natürlich ein Teil des Gases, nämlich der darin vorhandene Sauerstoff und eine gewisse Menge Wasserstoff, verschwunden ist. Nachdem sich das Eudiometer abgekühlt hat, mißt man das rückständige Gasvolumen. Da sich zu Wasser 2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff vereinigen, so ist  $\frac{1}{3}$  des verschwundenen Gases Sauerstoff gewesen, und damit der Sauerstoff bestimmt.

Die Menge des Wassers und der Kohlensäure in der Luft wird gewöhnlich bestimmt, indem man gemessene Volumina Luft durch vorher genau gewogene Röhren leitet, welche Substanzen enthalten, die das Wasser und die Kohlensäure vollständig zurückhalten. Zur Be-

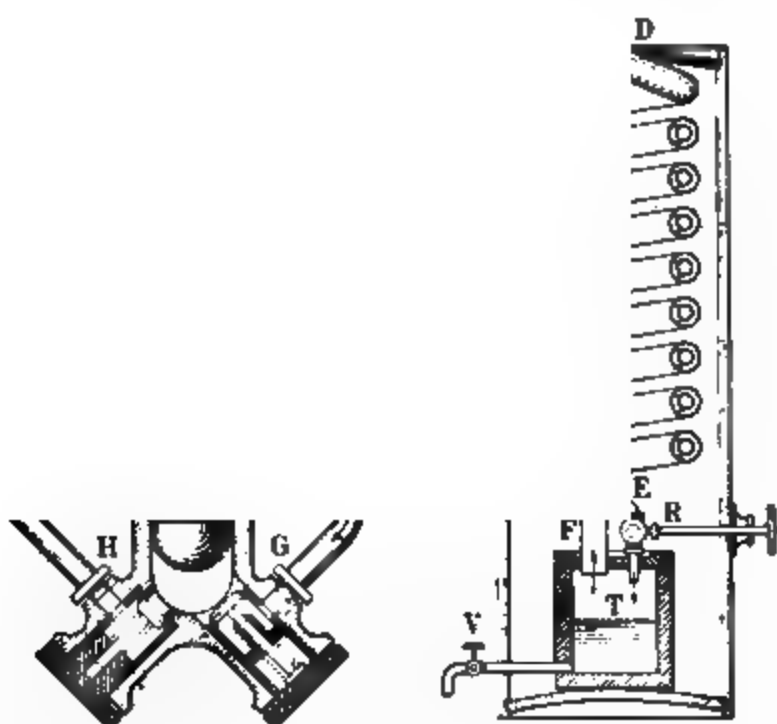


stimmung des Wassers dienen mit Chlorcalcium gefüllte Röhren, zur Bestimmung der Kohlensäure mit Kalihydrat gefüllte. Ihre Gewichtszunahme entspricht dem Wasser- und Kohlensäuregehalte für das durchgeleitete Luftvolumen.

### Technik und Experimente.

Zur Verflüssigung der Luft dienen Apparate von Tripler, von Hampson und von Linde. Diese Apparate bestehen im wesentlichen aus einem metallenen Doppelrohre von einigen Hundert Metern Länge, welches der Raumersparnis halber spiralförmig aufgewunden wird und auf unserer Fig. 89 im Durchschnitt sichtbar ist. Das innere Rohr hat etwa 3 cm, das äußere Rohr 6 cm Durchmesser im Lichten. Dieses Doppelspiralrohr, in welchem

Fig. 89.



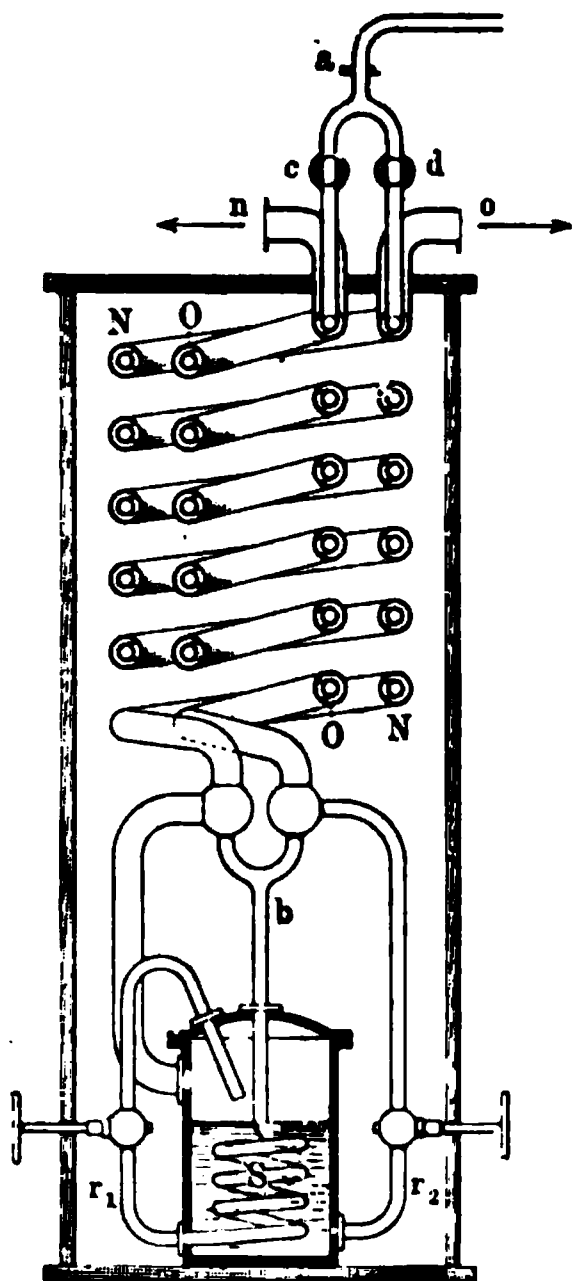
Schema des Apparats von Linde zur Darstellung flüssiger Luft.

E innere Schlange hohen Druckes, F äußere Schlange niederen Druckes, R Reduktionsventil, T Reservoir für flüssige Luft, P Pumpe, W Wasserkühler.

bei der Inbetriebsetzung des Apparates allmählich eine sehr niedrige Temperatur entsteht, die schließlich zur Verflüssigung aller Luftbestandteile führt, muß gegen Erwärmung von außen her sehr sorgfältig geschützt werden, was zweckmäßig durch Einbetten in Eiderdaunen oder in entfettete Wolle bewirkt wird. Durch das Ventil A läßt man Preßluft in den Apparat eintreten und erzeugt durch die Pumpe P und genaue Einstellung des Drosselventils R solche Verhältnisse, daß der Druck in dem inneren Eisenrohre etwa 200 Atmosphären, in dem äußeren Spiralrohre dagegen nur etwa 20 Atmosphären beträgt. Unter diesen Verhältnissen kann die Pumpe P, welche Luft von 20 Atmosphären Druck bei G ansaugt (stündlich ungefähr 20 cbm), natürlich bedeutend mehr Arbeit leisten, als wenn gewöhnliche Luft von nur einer Atmosphäre Druck in die Pumpe einströmen würde; sie befördert 20mal soviel Luft. Diese Luft tritt bei H unter einem Drucke von etwa 200 Atmosphären natürlich in stark erhitztem Zustande aus und geht bei I durch einen Kühler, der bei L mit kaltem Wasser gespeist wird, welches bei K wieder ausfließt. So wieder auf ge-

wöhnliche Temperatur abgekühlt, geht die Luft unter der genannten starken Pressung über *B* in dem 3 cm weiten Eisenrohre weiter, welches bei *C* in das umschließende Spiralrohr von 6 cm Weite eintritt und dasselbe nach einigen Hundert Metern Spiralwindung bei *E* wieder verläßt. Hier befindet sich einer der wichtigsten Teile des ganzen Apparates, nämlich das Reduzirventil *R*, welches so eingestellt wird, daß der Druck hinter *R* nur noch 20 Atmosphären beträgt. Beim Ausströmen aus diesem Drosselventile tritt nun eine Abkühlung ein, da die hier ausströmende Luft die in dem weiten Spiralrohre enthaltene, immer noch auf 20 Atmosphären zusammengedrückte Luft vor sich hertreibt und dadurch Arbeit leistet. Die abgekühlte Luft

Fig. 90.



*Darstellung von Sauerstoff  
aus atmosphärischer Luft  
nach Linde.*

sammelt das krystallhelle, bläuliche Filtrat zweckmäßig in einem Weinhold'schen Gefäße (S. 223). Ein durchsichtiges Vakuumgefäß wird neuerdings auch unter dem Ventil *V* (Fig. 89) angeordnet und meist mit dem Apparat fest verbunden. Die diesem Vakuumgefäß bei gewöhnlichem Atmosphärendrucke entströmende kalte Luft kann dann auch noch zur Vorkühlung der Prefsluft dienen.

Da flüssige Luft bei der fraktionirten Destillation zunächst ihren Stickstoff verliert, während der durch seine blaue Farbe ausgezeichnete Sauerstoff flüssig zurückbleibt, so läßt sich das Linde'sche Verfahren auch zur Scheidung des Luftstickstoffs vom Luftsauerstoffe und zur Darstellung von Sauerstoff aus atmosphärischer Luft verwenden. Man giebt zu diesem Zwecke dem Linde'schen Apparate eine etwas andere

tritt aus dem Bassin *T* bei *F* in das Schlangenrohr von 6 cm Durchmesser ein, um über *D*, *C* und *G* zur Pumpe *P* zurückzukehren. Auf dem ganzen, mehrere Hundert Meter langen Wege von *F* bis *D* kann diese abgekühlte Luft, da die Spirale von aussen mit Wärmeschutzmasse sorgfältig umkleidet ist, nur auf Kosten der das engere Spiralrohr durchfließenden Luft höherer Spannung Wärme aufnehmen. Dieser Wärmeaustausch ist aber ein sehr vollständiger, da beide Luftströme nach dem vorzüglichen Princip des Gegenstromes an einander vorbeigeführt werden. Der Erfolg ist der, daß die Luft hoher Pressung bei *E* mit immer niedriger Temperatur aus dem Doppelrohre austritt, sich bei der Expansion in dem Gefäße *T* immer noch weiter abkühlt und so im Laufe einiger Stunden die Temperatur von  $-193^{\circ}$  erreicht. Da dies der Siedepunkt der Luft ist, so findet eine weitere Abkühlung nicht statt, sondern von nun an verdichtet sich die Luft in dem Gefäße *T* zur Flüssigkeit, und wenn man die so aus dem Stromkreise verschwindende Luft mit Hilfe des Ventils *A* ständig durch neue Prefsluft ersetzt, so erhält man pro Stunde einige Liter flüssiger Luft. Durch Öffnen des Ventils *V* läßt man die flüssige Luft ausfließen und fängt sie in Holzeimern auf; sie ist milchig trübe von ausgeschiedener Kohlensäure (Metargon, Krypton) und muß daher durch ein Faltenfilter filtrirt werden; man

Form, welche in Figur 90 schematisch dargestellt ist. Die komprimierte Luft verteilt sich bei *a* in zwei Gegenstromapparate (*N* und *O*), vereinigt sich wieder bei *b*, strömt durch die im Sammelgefäße liegende Rohrspirale *S* und gelangt endlich durch das Regulirventil *r*<sub>1</sub> zum Ausfluß in das Sammelgefäß, wobei ein Teil (vorwiegend Sauerstoff) sich verflüssigt, während ein anderer Teil (vorwiegend Stickstoff) durch den Gegenstromapparat *N* zurückkehrt und bei *n* die Maschine verläßt. Durch Vermittelung der in der Flüssigkeit liegenden Spirale *S* giebt die komprimierte Luft Wärme an die Flüssigkeit ab und veranlaßt dadurch die Verdampfung eines mehr oder weniger großen Teiles derselben (in erster Linie des noch vorhandenen Stickstoffs). Das Regulirventil *r*<sub>2</sub> gestattet, den Austritt der Flüssigkeit aus dem Sammelgefäße so zu gestalten, daß das Flüssigkeitsniveau beliebig verändert und dadurch die Größe der wirksamen Heizfläche der Spirale *S* dem Wärmebedarf angepaßt werden kann, wie er zur Erzielung einer bestimmten Reinheit des Sauerstoffs erforderlich ist. Die durch *r*<sub>2</sub> ausgetretene Flüssigkeit (mehr oder weniger reiner Sauerstoff) gelangt in den Gegenstromapparat und nimmt daselbst von der entgegenströmenden komprimierten Luft die Wärme auf, welche einerseits zur Verdampfung und andererseits zum Ausgleich der Temperatur erforderlich ist.

Die Verteilung der komprimierten Luft bei *a* erfolgt durch Vermittelung der beiden Ventile *c* und *d* so, daß die Austrittstemperaturen der Gase bei *n* und *o* gleich und nur um wenige Grade niedriger sind, als die ursprüngliche Eintrittstemperatur der komprimierten Luft. Auf solche Weise ist nur diejenige Kälteleistung der Maschine erforderlich, welche zur Deckung der unvermeidlichen Verluste erforderlich ist. Mit diesem Apparate gelingt es, pro Pferdestärke und Stunde (pro Pferdestunde) 5 cbm Luft in Sauerstoff und Stickstoff zu scheiden. Für die Herstellung von 1 kg Sauerstoff nach Linde braucht man also ungefähr 1 kg Kohle, wenn die nötige Energie durch eine Dampfmaschine geliefert wird.

Die Demonstrationen mit flüssiger Luft gehören zu den glänzendsten Experimenten, die wir überhaupt kennen. Man stelle folgende Versuche an:

Experi-  
mente mit  
flüssiger  
Luft.

1. Flüssige Luft, in dem vierwandigen Weinhold'schen Gefäß (S. 223) aufbewahrt, färbt sich mit wachsendem Sauerstoffgehalt immer deutlicher blau; ein glimmender Span, in das entweichende Gas eingeführt, kommt sofort in lebhaftes Brennen.

2. Lose Watte wird mit pulverisierter Kohle innig gemischt, mit flüssiger Luft übergossen und mit einem Holzstäbchen tüchtig durchgeknetet. Beim Anzünden brennt das Gemisch ähnlich wie Schießbaumwolle mit sehr großer, intensiv leuchtender Flamme ab: durch Knallquecksilber läßt es sich zur Explosion bringen, wie Dynamit.

3. In ein gewöhnliches Becherglas mit filtrierter flüssiger Luft taucht man einen glimmenden Span direkt ein: er erlischt nicht etwa in der Flüssigkeit, sondern brennt trotz der in dem Glase herrschenden extrem niederen Temperatur in lebhaftester Weise weiter. Durch die Heftigkeit der Reaktion wird das Glas häufig zertrümmert.

4. Eine auf einem Fuß montierte Bleiglocke wird mit flüssiger Luft gefüllt, etwa 10 Minuten lang bleibt die Flüssigkeit im Leidenfrost'schen Zustande, dann erst berührt sie das erkaltete Metall, was sich durch lebhaftes Zischen und Aufschäumen bemerkbar macht. Das nunmehr auf die Temperatur der flüssigen Luft abgekühlte Blei giebt beim Anschlagen mit einem Holzklöppel einen silberhellen Ton.

5. Ein weicher schwarzer Gummischlauch, in flüssige Luft eingetaucht, wird so hart und spröde, daß er mit dem Hammer in kleine scharfkantige Splitter zerschlagen werden kann.

6. Absoluter Alkohol und Äther, in dünnen Reagenzgläsern in das mit flüssiger Luft gefüllte Weinhold'sche Gefäß gebracht, erstarren beide, aber unter sehr verschiedenen Erscheinungen. Der Äther krystallisiert sofort: die harten weißen Krystalle geben beim Schmelzen sofort wieder eine leicht

Fig. 91.

bewegliche Flüssigkeit. Der Alkohol wird dagegen beim Abkühlen ganz dickflüssig und zäh, wie das ihm chemisch verwandte Glycerin; die Oberfläche zieht sich infolge der Volumkontraktion zu einem tiefen Trichter ein. Schließlich wird die Masse klingend hart wie Glas, bleibt aber auch amorph wie dieses; bei schneller Abkühlung bekommt der erstarrte Alkohol Risse und Sprünge.

Vakuum-  
glocke.

Viele chemische Substanzen verändern sich an der Luft, indem entweder der Sauerstoff oder die Kohlensäure oder der Wasserdampf der Luft chemisch auf sie einwirkt. Solche Substanzen lassen sich nur im luftleeren Raume unverändert aufbewahren. Man kann sie zu diesem Zwecke in eine Vakuumglocke (Figur 91) bringen. Dieser Apparat besteht aus einer Glocke aus starkem Glase, welche auf eine matte Glasscheibe aufgeschliffen und zum Auspumpen der Luft mit einem Hahnrohre versehen ist. Fürchtet

Vakuumglocke.

man nur die Einwirkung der Luftfeuchtigkeit oder der Luftkohlensäure, so genügt es, die Glocke oder ein gläsernes Gefäß mit aufgeschliffenem Deckel

Fig. 92.

c  
Wasserstrahlpumpe  
aus Glas.

Vorrichtung zum Filtriren sehr kleiner  
Flüssigkeitsmengen mit der Saugpumpe.  
f Papierfilter, p Platinkonus, a Schlauch-  
ansatz für die Saugpumpe.

mit einer grösseren Menge von konzentrierter Schwefelsäure oder von Natronkalk zu beschicken; eine solche Vorrichtung nennt man Exsiccator, und, wenn gleichzeitig die Luft aus dem Exsiccator ausgepumpt wird, Vakuumexsiccator.

Zur Erzeugung des luftleeren Raumes in chemischen Apparaten bedient man sich nicht der in physikalischen Laboratorien üblichen Kolbenluftpumpen, sondern eines sehr viel einfacheren Apparates, der freilich das Vorhandensein einer (städtischen) Wasserleitung voraussetzt. Dieser Apparat ist die Wasserstrahlpumpe. Figur 92 erläutert die Konstruktion dieser einfachen Vorrichtung, bei welcher ein unter starkem Druck aus feiner Öffnung austretender Wasserstrahl durch Reibung die Luft mit sich reißt und dadurch das Vakuum erzeugt. Man konstruiert diese kleinen Apparate aus Glas oder auch aus Messing. Die Wasserstrahlpumpe ist zwar nicht imstande, eine absolute Luftleere zu erzeugen, aber wenn sie gut funktioniert und das Wasser unter einem Drucke von mehreren Atmosphären ausströmt, so gelingt es, die Luft soweit auszupumpen, daß nur noch ein der Wassertension (S. 67) entsprechender Druck, also bei mittlerer Temperatur 12 mm Quecksilberdruck übrig bleibt.

Außer der Verwendung für Vakuumexsiccatoren gebraucht man den durch die Wasserstrahlpumpe so leicht zu erzeugenden luftleeren oder wenigstens luftverdünnten Raum noch sehr häufig bei der Destillation (vgl. bei Salpetersäure S. 158). Die einzelnen Methoden der Vakuumdestillation sollen aber hier nicht näher beschrieben werden, da sie für die anorganische Chemie nicht von so grundlegender Bedeutung sind, als für die spezielle Chemie der Kohlenstoffverbindungen.

Eine sehr wichtige Anwendung, welche man in jedem chemischen Laboratorium von dem Luftdruck macht, ist das Filtrieren mit der Saugpumpe. Das Filtrieren und Auswaschen von Niederschlägen wird nämlich ganz außerordentlich erleichtert und beschleunigt, wenn man mittels der Wasserstrahlpumpe in dem zur Aufnahme des Filtrates bestimmten Gefäße einen luftverdünnten Raum erzeugt. Handelt es sich um das Filtrieren sehr kleiner Flüssigkeitsmengen, so benutzt man die in Figur 93 abgebildete Vorrichtung. Das seitliche Ansatzrohr *a* wird mit der Wasserstrahlpumpe verbunden. Um ein Durchreißen des angefeuchteten und sorgfältig in den Trichter eingepaßten Papierfilters *f* zu verhüten, ist der siebartig durchlochte Platinkonus *p* vor dem Auffügen des Filters in die Spitze des Trichters eingesetzt.

Zum Absaugen größerer Niederschlagsmengen oder zur Filtration sehr voluminöser Niederschläge, welche leicht das Filter verstopfen, dient das Nutschenfilter (Figur 94 und 95). Dasselbe besteht aus einer mit vielen feinen Löchern versehenen runden Porzellanscheibe, welche in einen Glastrichter eingesetzt werden kann, oder, wie dies unsere Figuren zeigen, direkt mit einem Porzellanrande und angeschweißtem Porzellantrichter geliefert wird. Zur Benutzung bedeckt man die durchlochte Porzellanscheibe (Fig. 94)

Fig. 94.

*Nutschenfilter aus Porzellan.*

Fig. 95.

*Nutschenfilter mit Gummiring auf eine Saugflasche aufgedichtet.*

mit einem kreisrunden Stück Filtrirpapier oder Leinwand, und setzt nach dem Anfeuchten des Filters die Nutsche mit Hülfe eines Gummiringes (ein Stück weiten Gummischlauches) auf eine Saugflasche auf.

Diffusions-  
versuche.

Die Diffusion der Gase durch poröse Scheidewände läßt sich folgendermaßen erläutern (Figur 96).

$a$  ist eine 90 bis 95 cm lange Glasröhre von 1 cm im Lichten, an deren eines Ende eine Thonzelle  $b$ , wie sie zu galvanischen Elementen gebraucht wird, mittels Gips luftdicht angekittet ist. Das untere offene Ende der Röhre taucht in eine Schale  $c$  mit rot oder blau gefärbtem Wasser. Füllt man nun eine Glasglocke  $d$  mit Leuchtgas oder mit Wasserstoffgas und senkt dieselbe, so wie es die Abbildung versinnlicht, über die Thonzelle, so beobachtet man, indem der Wasserstoff oder das Leuchtgas durch die Thonzelle sehr rasch diffundirt, sofort lebhaft Gasentwicklung aus der unter das Wasser tauchenden, unteren Mündung der Glasröhre. Nach einigen Sekunden aber tritt Gleichgewichtszustand ein und die Gasentwicklung hört auf. Entfernt man nun rasch die Glocke, so steigt die Flüssigkeit sofort in der Röhre, unter Umständen bis nahe an die Thonzelle, indem nunmehr das in der Thonzelle befindliche Gemenge von Leuchtgas (oder Wasserstoff) und Luft in die äußere Luft diffundirt.

Um die Durchdringlichkeit der Bausteine für Gase zu erläutern, be-

Petten-  
kofer's  
Apparat zur  
Demonstra-  
tion der  
Porosität  
der Bau-  
steine.

#### *Diffusion der Gase.*

festigt man an den beiden Längsseiten eines Bausandsteines  $B$  mit Klammern  $a$   $b$   $a'$   $b'$  zwei eiserne Platten  $C$  und kann dann, nachdem die ganze Vorrichtung mit luftdichtem Firnis überzogen ist, vermittelst der Bohre  $c$   $c'$  direkt durch den Stein hindurchblasen (Fig. 97). Saugt man aber durch  $c'$  Wasser auf, so daß dieses in den Stein gelangt, so gelingt es selbst mit der heftigsten Anstrengung nicht mehr, eine einzige Blase Luft durchzutreiben. Dieser Versuch zeigt, daß feuchte Zimmerwände den für die Gesundheit der Bewohner unerläßlichen Luftwechsel zu vermitteln nicht imstande sind.

Um die Absorption des Sauerstoffs der atmosphärischen Luft durch Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur zu zeigen, mißt man ein gewisses,

in einem genau kalibrierten Eudiometer enthaltenes und durch Quecksilber abgesperrtes Volumen atmosphärischer Luft, mit Berücksichtigung des Barometer- und Thermometerstandes, genau ab und bringt hierauf eine an einem langen Platindrahte befestigte Phosphorkugel in das Eudiometer ein (Fig. 98). Absorption des Sauerstoffs der atmosphärischen Luft.

Fig. 97.

A

A

#### *Durchblasen von Luft durch Sandstein.*

Um eine solche Phosphorkugel zu erhalten, schmilzt man Phosphor unter Wasser und gießt ihn, stets unter Wasser von etwa 40° C., in eine Pistolenkugelform von kleinem Kaliber. Man sticht in die Form, so lange der Phosphor noch flüssig ist, den an einem Ende ringförmig zusammengedrehten Platindraht und taucht nun die Form in kaltes Wasser, wobei der Phosphor erstarrt. Die Phosphorkugel läßt man so lange in dem Eudiometer, als noch Volumabnahme stattfindet und sich um dieselbe herum weiße Nebel beobachten lassen. Nach 24 Stunden erfolgt in der Regel keine Volumabnahme mehr. Man zieht hierauf den Phosphor vorsichtig heraus und mißt das rückständige Luftvolumen. Was verschwunden ist, war Sauerstoff. Reduziert man das rückständige Luftvolumen auf Normaltemperatur und Normalbarometerstand, so wird die für das verschwundene Sauerstoffgas sich ergebende Zahl dem Verhältnisse von 21 Volumprozenten sich nähern.

Fig. 98.

Auf welche Weise bei dem Seite 224 beschriebenen Versuche die Verpuffung vorgenommen wird, veranschaulichen die Figuren 99 und 100 (a. f. S.).

Eudiometrische Versuche.

Figur 99 stellt das gebräuchliche Eudiometer mit eingeschmolzenen Platindrähten dar, die nach außen in Ösen münden und nach innen möglichst wenig von einander abstehen; Figur 100 zeigt, wie die Verpuffung vorgenommen wird. Die Eudiometerröhre, in welcher sich das Gemenge von der zu analysierenden Luft und Wasserstoff befindet, ist in dem mit Quecksilber gefüllten Cylinder so weit herabgedrückt, daß das Quecksilber außen und innen gleich hoch steht. Die eine Öse *c* verbindet man mittels eines Platindrahtes mit der äußeren Belegung einer kleinen geladenen Leydener Flasche, während man die Öse *b* mit dem Knopfe der Flasche berührt, was sofort das Durchschlagen des Funkens zur Folge hat. Nachdem sich die Röhre abgekühlt hat, läßt sich die stattgefundenene Volumabnahme leicht konstatiren.

Luft mit Phosphor.



Noch anschaulicher wird diese Volumabnahme, wenn man die Verpuffung in der Bunsen'schen Quecksilberwanne (in Figur 101 samt dem dazu gehörigen Eudiometer abgebildet) vornimmt. Man bezeichnet sich in diesem Falle das Quecksilberniveau in der Eudiometeröhre durch einen

Fig. 100.

Fig. 99.



Eudiometer.



Verpuffung.

Kautschukring, und schiebt unter das untere, offene, im Quecksilber der Wanne stehende Ende derselben, vor der Verpuffung, die mit vulkanisirtem Kautschuk überzogene Korkplatte, Figur 102, die auf der Bodenwölbung der Wanne fest aufliegt. Man drückt mittels eines Halterarmes das untere Eudiometerende fest gegen diese Platte und nimmt dann die Verpuffung vor. Versäumt man dies, so kann infolge des Aufstoßens des Eudiometers gegen den Boden der Wanne dasselbe zertrümmert werden.

Das in Figur 103 abgebildete Vorlesungseudiometer eignet sich ganz besonders dazu, um die in verschiedenen Phasen eines chemischen Prozesses

Fig. 102.



Kork mit Kautschuküberzug.

#### *Eudiometer mit Quecksilberwanne.*

auf tretenden Gasvolumina direkt mit einander vergleichen zu können, ohne die Reduktionen auf gleichen Druck und gleiche Temperatur vornehmen zu müssen.

Die U-Röhre hat eine Höhe von etwa 60 cm und die Weite eines gewöhnlichen Eudiometers. Der Bug ruht auf einer metallgefaßten Korkunterlage, die sich an einem metallenen vertikalen Stativ auf- und niederschrauben läßt. Dasselbe Stativ trägt einen gleichfalls auf- und niederschraubbaren Doppelarm mit korkgefütterten Klemmschrauben, welche, die

Hofmann's  
Vorlesungs-  
eudiometer.

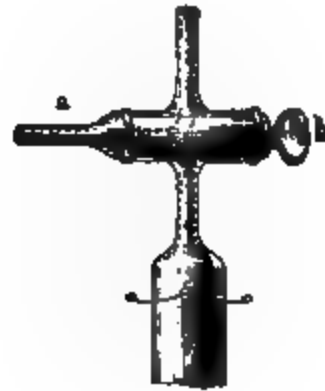
beiden Schenkel der U-Röhre umfassend, sie in vertikaler Stellung zu halten bestimmt sind.

Eine eigentümliche Beschaffenheit besitzt der Hahn (Fig. 104), welcher unmittelbar über den Funkendrähnen des Eudiometerschenkels diesen verschließt. Der Stift dieses Hahnes *a* bildet eine Röhre, welche der Handhabe *b* gegenüber offen ist, außerdem aber in der Längsaxe des Eudiometerschenkels nach der einen Seite hin rechtwinkelig angebohrt ist, so daß ein in die Röhre des Stiftes eingeführter Gasstrom je nach der Stellung des Hahnes in das Eudiometer eintritt oder aber seinen Weg durch die obere Spitze des Hahnes in die Atmosphäre findet.

Soll dieses Eudiometer zu einem Vorlesungsversuche benutzt werden, so füllt man zunächst durch Eingießen in den offenen Schenkel den Eudio-

merschenkel bei mit der Luft kommunizierendem Hahne bis an diesen mit freiem Quecksilber. Durch Öffnen des Ablaufhahnes läßt man nun Quecksilber abfließen, wobei atmosphärische Luft durch den offenen Hahn in das Eudiometer eintritt. Man schließt den Ablaufhahn, wenn etwa 15 bis 20 ccm Luft im Eudiometerschenkel befinden, sperrt sodann

Fig. 104.



Vorlesungseudiometer.

Hahn zum Vorlesungseudiometer.

auch den oberen Hahn von der Luft ab, befestigt an dem Stift *a* einen mit einem Wasserstoffgasbehälter oder einem Wasserstoffentwicklungsapparate kommunizierenden Kautschukschlauch luftdicht, und läßt nunmehr, um alle atmosphärische Luft aus dem Hahne auszutreiben, durch Schwefelsäure sorgfältig getrocknetes Wasserstoffgas durch den Hahn etwa eine halbe Minute lang streichen. Ist dies geschehen, so dreht man den Hahn so, daß das Wasserstoffgas in sehr mäligem Strome in das Eudiometer eintritt, wobei man Sorge trägt, das Quecksilber genau in demselben Maße aus dem Ablaufhahne ausfließen zu lassen, in welchem das Gas eintritt, was einige Übung erfordert. Man schließt nun wieder den Hahn und hat nun im Eudiometerrohr ein Gemisch von atmosphärischer Luft und von Wasserstoffgas. Durch Ablassen von Quecksilber bringt man dann dasselbe in beiden Schenkeln ins Niveau. Bevor man die Verpuffung vornimmt, muß man aber den Druck vermindern, weil nur in diesem Falle die Verpuffung ohne allen Stoß und gefahrlos verläuft. Zu diesem Zwecke verschließt man das offene Schenkelrohr mittels eines Kautschukstopfens luftdicht und vermindert die Gas-

spannung durch Ablassen von Quecksilber. Sodann läßt man mittels einer kleinen Induktionsrolle den Funken überspringen, worauf das Quecksilber sofort im Eudiometerschenkel steigt. Man läßt einige Augenblicke abkühlen und lüftet nun den Stopfen auf dem ursprünglich offenen Schenkelrohre vorsichtig, da sonst bei zu plötzlicher Herstellung des Gleichgewichtes leicht etwas Luft in das Eudiometer geschleudert werden kann. Hierauf setzt man durch Eingießen von Quecksilber durch die nun offene Röhre das Quecksilber in beiden Schenkeln genau ins Gleichgewicht und liest ab. Wenn der Versuch gut ausgeführt ist, liefert er stets annähernd richtige Zahlen.

### III. Gruppe:

## Schwefelgruppe.

### Schwefel.

*Synonyma:* θεῖον (*theion*, griech.), sulfur (*lat.*), soufre (*franz.*); brimstone (*engl.*); Сѣра (*sjära*, russ.).

Zeichen S. Atomgewicht  $S = 31,83$ . Molekulargewicht bei gewöhnlicher Temperatur  $S_8 = 254,6$ ; bei hoher Temperatur  $S_2 = 63,66$ . Schmelzpunkt  $140^\circ$  (rhombisch) und  $118^\circ$  (monoklin). Siedepunkt  $+448,4^\circ$ . Spezifisches Gewicht (Wasser = 1) 1,957 (amorph) bis 2,045 (rhombisch). Spezifisches Gewicht des Dampfes (Luft = 1) je nach der Temperatur 6,6 bis 2,2. — Meist zweiwertig (gegen Wasserstoff) oder sechswertig (gegen Sauerstoff); selten vierwertig (gegen Kohlenstoff).

Vorkommen  
im freien  
Zustande

Freier Schwefel findet sich verbreitet in Sedimentärgesteinen im Flözgebirge, im Kalkstein, Gips und Mergel, zuweilen ganz rein in gut ausgebildeten Krystallen (bei Urbino, Reggio in Italien, Girgenti in Sicilien, Radoboy in Kroatien), meist aber innig gemengt mit erdigen Massen, z. B. in Italien, Mähren und Polen. Dieser Sedimentärschwefel ist zum großen Teile der Thätigkeit von Bakterien und von den Spaltpilzen nahestehenden Algen zu verdanken, welche während ihres Lebens so viel Schwefel in sich aufspeichern, daß dieser 10 bis 25 Proz. des Lebendgewichtes ausmacht. Besonders die Beggiatoen, welche in Salzwasser und Süßwasser oft in ungeheuren Mengen wuchern, sind dadurch ausgezeichnet, daß sie den auf dem Grunde der Gewässer durch Cellulosegärung aus Gips entwickelten Schwefelwasserstoff aufnehmen und in ihrem Körper zu Schwefelsäure verbrennen, wobei aber ein großer Teil des Schwefels zunächst in den Zellen dieser Bakterien in Form von Kügelchen abgeschieden wird, um als Nahrungsvorrat zu dienen. Außerdem findet sich freier Schwefel als Produkt vulkanischer Thätigkeit an den Kratern erloschener Vulkane, so namentlich in Sicilien, wo aus weit ausgedehnten Lagerstätten jährlich gegen 100 000 t Schwefel bergmännisch gewonnen werden.

und in Ver-  
bindungen.

Die häufigsten im Mineralreiche vorkommenden Verbindungen des Schwefels sind Schwefelmetalle (Kiese und Blenden), sowie

Sulfate, unter denen in erster Linie der ganze Gebirge bildende Gips zu nennen ist. — Schwefel ist ferner ein Bestandteil der Eiweißkörper, sowie gewisser flüchtiger, durchdringend riechender und blasenziehender Pflanzenöle, wie des Senf-, Knoblauch-, Cochlearia- und Stinkasantöls. Im Tierkörper findet er sich als Bestandteil der leimgebenden Gewebe, der Muskeln und namentlich der Haare, ferner in den Gallenstoffen und anderen schwefelhaltigen Körpern, wie z. B. des Cystins, endlich auch in der Form schwefelsaurer Salze.

Die Bildungsweisen des natürlich vorkommenden gediegenen Schwefels sind im Wesentlichen zwei. Einmal entsteht der Schwefel durch Oxydation von Schwefelwasserstoff:



durch den Sauerstoff der Luft mit oder ohne Vermittelung niederer Lebewesen (Beggiatoen), und zweitens durch die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf schweflige Säure (vulkanischer Schwefel):



Beide Methoden werden in der Technik nachgeahmt; wo größere Mengen von Schwefelwasserstoff als Nebenprodukt auftreten, wie z. B. bei

Fig. 105.

Fig. 106.



#### Schwefeldestillation.

der Darstellung von Barytsalzen aus reduziertem Schwerspat, verbrennt man den Schwefelwasserstoff bei ungenügendem Luftzutritt zu Schwefel. Auch die Gewinnung des Schwefels aus Leblanc-Sodarückständen (vergl. bei Natrium) gründet sich entweder auf diese Reaktion oder auf die Umsetzung zwischen

Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure. Auch gewinnt man Schwefel durch Destillation von Schwefelkies  $\text{FeS}_2$ , welcher beim Erhitzen einen Teil seines Schwefels abgibt. Ferner aus Gasreinigungsmasse, welche im verbrauchten Zustande, wie sie die Leuchtgasanstalten abgeben, nahezu zur Hälfte aus freiem Schwefel besteht, der durch Schwefelkohlenstoff extrahiert werden kann.

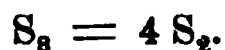
Beindarstellung.

Die Reinigung des natürlich vorkommenden Schwefels geschieht durch eine doppelte Destillation, von welcher die eine an Ort und Stelle sehr unvollkommen ausgeführt wird und den rohen Schwefel des Handels liefert, der noch 10 bis 15 Proz. erdiger Verunreinigungen enthält. Dieser rohe Schwefel wird einer zweiten Destillation unterworfen, bei welcher er je nach Umständen entweder als Stangenschwefel, oder in der Form eines gelben Pulvers: der Schwefelblumen, erhalten wird.

Der zu reinigende Rohschwefel wird in gusseisernen Kesseln  $G$  (Fig. 105, a. v. S.) erhitzt, die durch den Kanal  $D$  mit der gemauerten Kammer  $A$  in Verbindung stehen. Der durch das Feuer erhitzte Schwefel wird dampfförmig, gelangt so in die Kammer, woselbst er sich anfangs zu einem feinen, gelben Pulver von Schwefelblumen verdichtet, die aber, wenn bei länger fortgesetztem Betriebe die Kammerwandungen sich über  $100^\circ$  erhitzen, schmelzen und sich als flüssiger Schwefel auf dem Boden der Kammer bei  $S$  ansammeln. Durch Öffnen eines Stopfens bei  $O$  wird der flüssige Schwefel von Zeit zu Zeit abgelassen und in feuchte hölzerne Formen (Fig. 106) gegossen, worin er zu Stangenschwefel erstarrt. Der aus  $G$  abdestillierte Schwefel wird von Zeit zu Zeit durch frischen Schwefel ersetzt, welcher in  $M$  geschmolzen wird und beim Öffnen des Verschlusses bei  $n$  in den Kessel  $G$  gelangt.

Eigenschaften.

Der Schwefel ist ein bei gewöhnlicher Temperatur fester Körper von bläsgelber Farbe, geschmacklos, geruchlos und unlöslich in Wasser. Er leitet Wärme und Elektrizität sehr schlecht, wird beim Reiben leicht elektrisch und ist bei gewöhnlicher Temperatur starr und spröde. Bei  $+118^\circ$  schmilzt er zu einem dünnflüssigen, gelben Liquidum; bei  $160^\circ$  wird diese Flüssigkeit braun und schwer beweglich; bei  $200^\circ$  dunkelbraun und ganz zähe; bei  $400^\circ$  wird sie wieder dünnflüssig. Der Siedepunkt liegt bei  $448,4^\circ$ ; der Dampf ist rotbraun und auffallend schwer, fast siebenmal so schwer als Luft von der gleichen Temperatur. Beim höheren Erhitzen nimmt der Schwefeldampf ganz außerordentlich an Volumen zu, wird hell und zeigt von 860 bis  $1040^\circ$  die konstante Dichte 2,23. Bei Glühhitze existiert somit offenbar ein Schwefelmolekül  $\text{S}_2$ , während die Molekulargewichtsbestimmung des Schwefels in Lösungen der Form  $\text{S}_8$  entspricht, ebenso nach Bleier und Kohn die Dampfdichte unter stark vermindertem Druck. Beim Siedepunkte des Schwefels unter gewöhnlichem Druck beginnt dagegen bereits der Zerfall der achttatomigen Schwefelmoleküle:



Allotrope Modifikationen des gasförmigen

und

des festen Schwefels.

Nicht nur der Schwefeldampf, sondern auch der feste Schwefel tritt in verschiedenen Modifikationen auf, von denen man jetzt nicht weniger als sechs krystallisierte kennt. Die wichtigsten von diesen sind die rhombische (Fig. 107 und 108) und die monokline (Fig. 109). Der Schwefel ist also ein polymorpher Körper.

Der rhombische Schwefel krystallisiert aus seinen Lösungen bei ge-

wöhnlichen Temperaturen, während aus heißen Lösungen und aus dem Schmelzfluß die monokline Modifikation zur Ausscheidung gelangt.

Die monokline Form geht meist von selbst, unter allen Umständen aber durch Berührung mit einem rhombischen Krystallpartikelchen bei gewöhnlicher Temperatur in die rhombische Form über, bei 100° zeigt sich der umgekehrte Vorgang, die rhombischen Krystalle zerfallen in ein Aggregat von monoklinen. Dazwischen existirt eine Temperatur, bei welcher beide Modifikationen neben einander bestehen können, ohne daß eine Umlagerung in dem einen oder dem anderen Sinne erfolgt. Jede kleine Überschreitung dieser Gleichgewichtstemperatur, welche bei

Fig. 107.

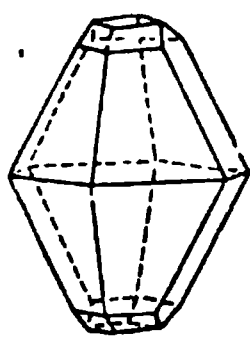
*Rhombischer Schwefel.*

Fig. 108.

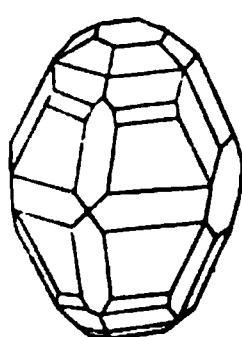
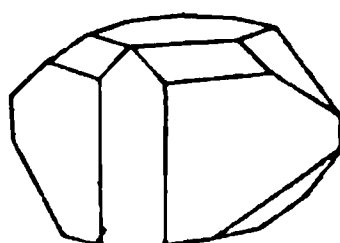


Fig. 109.

*Monokliner Schwefel.*

Rhombischer und monokliner Schwefel.

96,5° liegt, führt zu einer Umwandlung in dem einen oder dem andern Sinne. Man bezeichnet diesen Punkt, dessen Überschreitung mit einer Umwandlung in ähnlicher Weise verbunden ist, wie die Überschreitung des Schmelzpunktes mit dem Schmelzen bzw. Erstarren, als **Umwandlungspunkt**.

Die Umwandlung polymorpher Körperformen ist überhaupt ein Vorgang, welcher mit dem Schmelzvorgang vielfache Ähnlichkeit hat. Die Umwandlung verläuft unter Absorption einer bestimmten Wärmemenge, einer Umwandlungswärme (72,1 cal. für 31,8 g Schwefel), und unter einer sprunghaften Änderung der Dichte.

Umwandlung polymorpher Körperformen.

Unter Umständen gelingt es, den monoklinen Schwefel zu unterkühlen, den rhombischen über den Umwandlungspunkt zu überhitzen. Die Modifikationen sind dann labil, wie unterkühltes Wasser (S. 131). Beim weiteren Erhitzen tritt schließlich Schmelzen ein und zwar hat jede Modifikation ihren eigenen Schmelzpunkt: die rhombische schmilzt bei 114°, die monokline erst bei 118°.

Wenn man die verschiedenen Formen eines dimorphen Stoffes nach Belieben durch Temperaturwechsel in einander verwandeln kann, so bezeichnet man sie als **enantiotrope**.

Enantiotropismus.

Die übrigen krystallisierten Formen des Schwefels kann man nicht so beliebig erhalten, sie sind nur unter dem Krystallisationsmikroskop bis jetzt beobachtet worden. Sie lagern sich beim Berühren sofort in die oben beschriebenen um, sie sind unter allen Umständen labil. Es existirt für sie kein Umwandlungspunkt, die Umwandlung ist nur in einem Sinne möglich.

Diese weniger bekannten Formen des Schwefels sind Vertreter der zweiten Gruppe polymorpher Körper, welche wegen des eindeutigen Sinnes der Umwandlung als **monotrope** bezeichnet werden. Die Erscheinungen finden sich bei einer großen Anzahl von Körpern wieder; so gehören z. B. die beiden Modifikationen des Kalkspates, der Calcit und der Arragonit, hierher. Be-

Monotropismus.

sonders oft sieht man die Erscheinungen bei organischen Körpern auftreten, z. B. bei der Monochloressigsäure u. a. m. — Auch hier hat jede Modifikation ihren besonderen Schmelzpunkt und zwar liegt der der labilen stets tiefer als der der stabilen Form.

Enantiotrope und monotrope dimorphe Körper sind nicht wesensverschieden von einander, sie unterscheiden sich nur von einander durch die Lage des Umwandlungspunktes gegen die Schmelzpunkte. Liegt der Umwandlungspunkt unter den Schmelzpunkten, so kann man ihn beobachten und die Phänomene, welche bei seiner Überschreitung sich abspielen. Liegt er darüber, so ist er unserer Beobachtung unzugänglich: von den beiden Formen wird sich die eine also für alle beobachtbaren Temperaturen im unterkühlten, im labilen Zustande befinden. Der experimentelle Beweis dafür ist erbracht worden. Man hat die Schmelzpunkte und den Umwandlungspunkt durch Druck gegen einander verschoben und dadurch eine Überführung der enantiotropen in monotrope Körper erzielt. Das gleiche Resultat erhielt man durch Auflösung geringer Mengen von fremden Stoffen in dem Schmelzfluß. Die Schmelzpunkte lassen sich so bei gewissen Stoffen unter den Umwandlungspunkt herunterdrücken.

Amorpher  
Schwefel.

Durch rasches Abkühlen von hoch erhitztem geschmolzenem Schwefel erhält man den amorphen plastischen Schwefel (vergl. Fig. 112, S. 255), welcher sich durch Weichheit, Unlöslichkeit und niedriges spezifisches Gewicht (1,957 gegen 2,045) auszeichnet. Der amorphe Schwefel ist im ganz reinen Zustande bernsteingelb, erscheint aber sehr oft durch Spuren von Verunreinigungen grau gefärbt; er besitzt nach Schaum ein geringeres Molekulargewicht als der krystallisirte Schwefel. Eine sehr fein verteilte amorphe Form des Schwefels ist die aus Polysulfidlösungen durch Säuren gefällte Schwefelmilch, welche ein gelblichweißes, sehr feines leichtes Pulver bildet und pharmaceutische Verwendung findet (*Lac sulfuris praecipitatum*).

Löslichkeit

Schwefel ist nicht löslich in Wasser, wohl aber mit Wasserdämpfen etwas flüchtig.<sup>1</sup> Alkohol, Äther, ätherische und fette Öle lösen den krystallisirten Schwefel in geringer, Schwefelkohlenstoff und Chlorschwefel in sehr großer Menge auf. Aus solchen Lösungen krystallisirt der Schwefel in großen rhombischen Krystallen.

Chemische  
Eigen-  
schaften.

Wenn Schwefel an der Luft erhitzt wird, so entzündet er sich und verbrennt mit blafsblauer Flamme zu Schwefeldioxyd:



Auch bei dem Verbrennen des Schwefels im reinen Sauerstoffgase wird ohne Veränderung des Gasvolumens nur Schwefeldioxyd gebildet; aber bei Gegenwart von Sauerstoffüberträgern, wie Platinmohr oder Eisenoxyd, bildet sich Schwefeltrioxyd:



Der Schwefel vermag sich mit den meisten Metalloiden und Metallen direkt zu vereinigen, und zwar oft in mehreren Verhältnissen. So bildet z. B. das Zinn ein Sulfür  $SnS$  und ein Sulfid  $SnS_2$ ; man kennt ein Kupfersulfür  $Cu_2S$  und ein Kupfersulfid  $CuS$ , ein Arsen-trisulfid  $As_2S_3$  und ein Arsenpentasulfid  $As_2S_5$ . Die Schwefelmetalle

haben häufig sehr charakteristische Färbungen; einige von ihnen bilden sich aus den Elementen unter Licht- und Wärmeentwicklung. So verbrennen z. B. Kupfer und Silber im Schwefeldampfe unter ähnlichen Erscheinungen, wie sie das im Sauerstoffgase brennende Eisen zeigt.

Schwefel muß ohne Rückstand flüchtig sein und darf feuchtes blaues Lackmuspapier nicht röten, was namentlich bei den käuflichen Schwefelblumen oft der Fall ist (Gehalt an Schwefelsäure). Außerdem enthält käuflicher Schwefel mitunter Arsen, Selen und Thallium als Verunreinigungen.

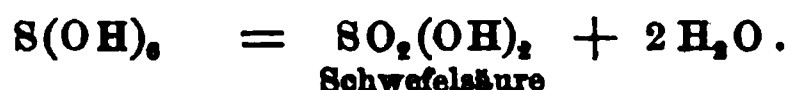
Prüfung des Schwefels auf Verunreinigungen.

### Verbindungen des Schwefels mit Sauerstoff und Wasserstoff.

Die einfachsten Oxyde des Schwefels sind Schwefeldioxyd  $\text{SO}_2$  und Schwefeltrioxyd  $\text{SO}_3$ ; die außerdem noch bekannten anderen Oxyde, das Schwefelsesquioxyd  $\text{S}_2\text{O}_3$  und das Schwefelperoxyd  $\text{S}_2\text{O}_7$  sind von geringerer Bedeutung. In dem Schwefeldioxyd ist der Schwefel vierwertig, im Schwefeltrioxyd sechswertig. Die vierwertige Form des Schwefels ist im Schwefeldioxyd sehr unbeständig und geht schon mit Wasser in die sechswertige über. Den beiden wichtigen Oxyden entsprechen daher folgende Hydroxyde:



Diese Hydroxyde spalten sehr leicht Wasser ab und gehen dabei in wohl charakterisirte zweibasische Säuren über:



In der Schwefelsäure sind demnach beide Wasserstoffatome an Sauerstoff gebunden, in der schwefligen Säure dagegen nur ein Wasserstoffatom in Form von Hydroxyl vorhanden, das andere direkt an Schwefel gekettet; infolgedessen zeigen die beiden Wasserstoffatome der Schwefelsäure in chemischer Hinsicht das gleiche, diejenigen der schwefligen Säure ein total verschiedenes Verhalten.

Bewiesen wird die Konstitution beider Säuren und die Sechswertigkeit des Schwefels namentlich durch die Existenz und das Verhalten der Sulfone, organischer Schwefelverbindungen, welche die zweiwertige Gruppe  $-\text{SO}_2-$  in Bindung mit zwei kohlenstoffhaltigen Resten enthalten, die wir hier mit X bezeichnen wollen. Ein solches Sulfon geht bei der Reduktion in ein Sulfid über:



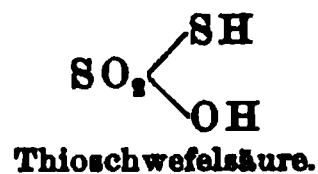
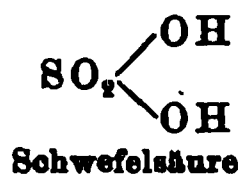
woraus erhellt, daß die Reste X direkt an den Schwefel gebunden sind. Da nun diese Sulfone aus der schwefligen Säure und aus der Schwefelsäure entstehen, wenn man Hydroxyl bzw. Wasserstoff durch die einwertigen Reste X ersetzt, so müssen auch diese Hydroxyle und ebenso das eine



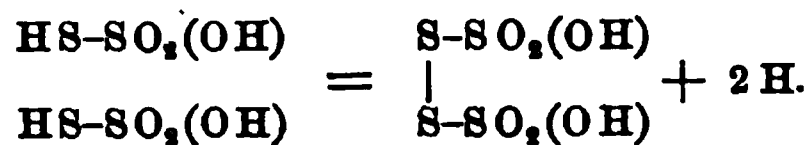
Wasserstoffatom der schwefligen Säure direkt an Schwefel gebunden sein; eine kettenartige Anordnung der Sauerstoffatome, wie man sie früher vielfach annahm, ist ausgeschlossen. Ein ganz direkter Beweis für die Sechswertigkeit des Schwefels ist übrigens neuerdings durch die Darstellung des Schwefelhexafluorids erbracht worden (vergl. bei Fluor).

Vierwertig aufzutreten, hat der Schwefel nur geringe Neigung; Hydrate des Schwefeldioxyds der Form  $S(OH)_4$  oder  $SO(OH)_2$  — wie die selenige Säure  $SeO(OH)_2$  (vergl. S. 268) — sind in freiem Zustande nicht bekannt. Wohl aber giebt es Kohlenstoffverbindungen, in denen der Schwefel vierwertig gebunden ist, z. B. Schwefligsäureester der Form  $SO(OX)_2$  und Thiobasen der Form  $X_3S(OH)$ , worin X je einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest bedeutet.

Außerdem bildet der Schwefel mit Wasserstoff eine nach dem Typus des Wassers zusammengesetzte Verbindung  $H-S-H$ , in welcher der Schwefel zweiwertig auftritt, und die einwertige Gruppe  $-SH$  tritt in Verbindungen in ganz ähnlicher Weise ein, wie das Hydroxyl  $-OH$  (vergl. S. 153). Verbindungen, in denen der Schwefel zweiwertig auftritt, pflegt man als Thioverbindungen, solche, in denen er sechswertig auftritt, als Sulfoverbindungen, und solche, in denen er vierwertig auftritt, als Sulfinverbindungen zu bezeichnen. Denken wir uns in der Schwefelsäure ein Hydroxyl  $-OH$  durch  $-SH$  ersetzt, so kommen wir zur Thioschwefelsäure:



In der Thioschwefelsäure sehen wir zwei Schwefelatome mit einander in direkter Bindung stehen; der Schwefel zeigt, wie schon aus seiner Molekularformel  $S_8$  hervorgeht, eine noch größere Neigung zu solcher Atomverkettung, als der Stickstoff (vergl. S. 155). Entziehen wir z. B. zwei Molekülen Thioschwefelsäure je ein Wasserstoffatom, so erhalten wir die Tetrathionsäure, in welcher vier Atome Schwefel kettenförmig an einander gebunden sind:



Wir kennen eine ganze Reihe solcher Säuren, die Dithionsäure  $(HO)O_2S-SO_2(OH)$ , die Trithionsäure  $(HO)O_2S-S-SO_2(OH)$ , die Tetrathionsäure  $(HO)O_2S-S-S-SO_2(OH)$ , die Pentathionsäure  $(HO)O_2S-S-S-S-SO_2(OH)$ .

### Schwefeldioxyd, $SO_2$ .

*Synonyma:* Schwefligsäureanhydrid; gaz sulfureux (franz.);  
Сѣрнистая кислота (sjärnistaja kislota, russ.).

Molekulargewicht  $SO_2 = 63,59$ . Spezifisches Gewicht des flüssigen Dioxyds bei  $-8^\circ$  (Wasser = 1) 1,46; spezifisches Gewicht des Gases (Wasser-

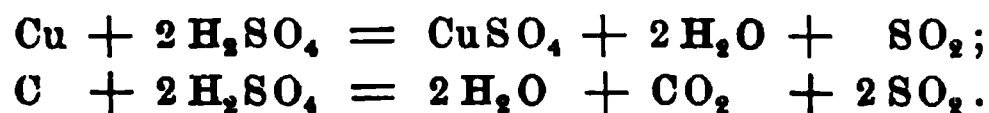
stoff = 1) 32,22; Gasdichte (Luft = 1) 2,26 bei 0°. Schmelzpunkt — 76°, Siedepunkt — 8°. Prozentische Zusammensetzung: 50,05 Prozent Schwefel, 49,95 Prozent Sauerstoff. Zusammensetzung nach dem Volumen: 100 ccm des Gases wiegen 0,2898 g, enthalten 101,4 ccm Sauerstoffgas und 0,1450 g Schwefel.

Schwefeldioxyd wird von manchen Vulkanen als Gas in beträchtlicher Menge ausgehaucht. Es bildet sich bei der Verbrennung des Schwefels, beim Rösten der Schwefelmetalle, bei der Reduktion der Schwefelsäure in der Hitze und bei der Zersetzung der Sulfite durch starke Mineralsäuren. Vorkommen und Bildung.

Zur Darstellung des Schwefeldioxyds im Großen verbrennt man freien Schwefel oder meist vorteilhafter schwefelreiche Erze (Pyrite) in besonders konstruirten Öfen. Im Laboratorium geht man am bequemsten von der käuflichen konzentrirten Natriumdisulfitlösung aus, welche man durch Zutropfen von konzentrirter Schwefelsäure zersetzt: Darstellung.



Bisweilen bereitet man das Gas auch durch Erhitzen von Kupferspänen oder von Holzkohle mit konzentrirter Schwefelsäure:



Diese Methoden haben aber den Nachteil, daß sich der Gasstrom nicht so bequem reguliren läßt, wie bei der Zersetzung von Sulfiten; das aus Kohle entwickelte Gas ist zudem mit seinem halben Volumen Kohlendioxyd verunreinigt.

Das Schwefeldioxyd stellt unter gewöhnlichen Temperatur- und Druckverhältnissen ein farbloses Gas von dem bekannten erstickenden Geruche des brennenden Schwefels dar. Es besitzt einen sehr unangenehmen, lange haftenden Geschmack und wirkt nachtheilig auf die Respirationsorgane ein, bewirkt sehr heftiges Husten und kann selbst Erstickungszufälle veranlassen. Den Gasgesetzen folgt das Schwefeldioxyd nur sehr unvollkommen; es ist eben kein wahres Gas, sondern ein Dampf, welcher sich bei 0° bereits sehr nahe an seinem Verdichtungspunkte befindet. Zur Verdichtung genügt eine Kältemischung aus Eis und Kochsalz, oder, wenn man bei gewöhnlicher Temperatur arbeitet, ein Druck von drei Atmosphären. Physikalische Eigenschaften.

Das flüssige Schwefeldioxyd ist eine leicht bewegliche, farblose Flüssigkeit von ziemlich hohem, aber mit der Temperatur stark schwankendem specifischem Gewichte, welches nach Lange bei 0° 1,4350, bei + 15° 1,3964 beträgt. Es siedet unter Atmosphärendruck bei — 8° und erstarrt beim Verdampfen im luftleeren Raume zu einer weißen Krystallmasse. Der Schmelzpunkt des Schwefeldioxyds liegt bei — 76°. Da das flüssige Schwefeldioxyd zur Kälteerzeugung Verwendung findet, so seien in nachstehender Tabelle einige auf die Verdampfung dieser Flüssigkeit bezügliche Zahlen zusammengestellt. Flüssiges Schwefeldioxyd.

*Druck, Gasvolumen und Verdunstungskälte des Schwefeldioxyds.  
(Bei Temperaturen von  $-40^{\circ}$  bis  $+40^{\circ}$ .)*

Temperatur, Celsiusgrade	Druck in Kilogrammen pro Quadratmeter	Gasvolumen (1 kg nimmt ? Cubikmeter Raum ein)	Verdampfungs- wärme, Wärmeeinheiten	Absolute Temperatur
$-40$	2 220	1,1027	96,00	233
$-30$	3 910	0,7941	95,89	243
$-20$	6 520	0,5026	95,00	253
$-10$	10 370	0,3287	93,44	263
0	15 840	0,2111	91,20	273
$+10$	23 380	0,1521	88,29	283
$+20$	33 470	0,1068	84,70	293
$+30$	46 665	0,0762	80,44	303
$+40$	63 490	0,0552	75,50	313

Chemische  
Eigen-  
schaften.

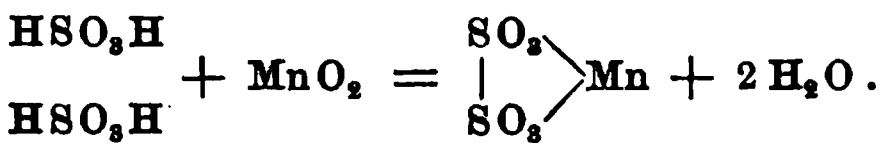
Das Schwefeldioxyd ist in chemischer Hinsicht dadurch charakterisirt, daß es sowohl Sauerstoff aufzunehmen, als auch Sauerstoff abzugeben imstande ist. Es ist nicht brennbar und vermag auch die Verbrennung unserer gewöhnlichen Brennmaterialien nicht zu unterhalten, kann daher als Feuerlöschmittel Verwendung finden; und doch nimmt es unter gewissen Bedingungen, z. B. bei Gegenwart von fein vertheiltem Platin, den Luftsauerstoff auf und bildet Schwefeltrioxyd. Die gleiche Umwandlung erleidet das Schwefeldioxyd durch die meisten Oxydationsmittel; so erglüht Bleisuperoxyd im Schwefeldioxydstrome von selbst unter Bildung von Bleisulfat:



Anderseits vermögen einige Metalle in dem Schwefeldioxydgase zu verbrennen, indem sie sich dabei theils mit dem Schwefel, theils mit dem Sauerstoff des Gases vereinigen.

Schweiflige  
Säure.

Wasser absorbirt bei  $0^{\circ}$  79,8 Volumina, bei  $20^{\circ}$  39,4 Volumina Schwefeldioxyd. Die Lösung enthält schweiflige Säure  $\text{H}_2\text{SO}_3$ . Die schweiflige Säure ist ein noch kräftigeres Reduktionsmittel als das Schwefeldioxyd und wirkt auf viele gefärbte organische Stoffe bleichend ein. Die braunen Superoxyde (Dioxyde) des Bleis und des Mangans, welche anderen viel stärkeren Mineralsäuren widerstehen, werden durch wässerige schweiflige Säure sofort verändert, ähnlich wie dies durch salpetrige Säure (S. 175) der Fall ist. Das Mangandioxyd wird durch wässerige schweiflige Säure sehr leicht gelöst, indem sich Dithionsäure (S. 240) bildet:



Im reinen wasserfreien Zustande ist die schweiflige Säure nicht bekannt, weil sie sehr leicht in Wasser und Schwefeldioxyd zerfällt; wohl aber läßt sich ein Hydrat  $\text{H}_2\text{SO}_3 + 14 \text{H}_2\text{O}$  erhalten, welches

in Würfeln mit abgestumpften Kanten krystallisirt, aber schon bei  $+ 2^{\circ}$  schmilzt.

Die schweflige Säure reagirt sauer; sie rötet Lackmuspapier, was Sulfite. das trockene Schwefeldioxyd nicht thut. Sie ist eine zweibasische Säure und bildet daher zwei Reihen von Salzen: saure Sulfite und normale Sulfite. In den sauren Sulfiten ist nur ein Wasserstoffatom der schwefligen Säure durch Metall ersetzt, in den normalen Sulfiten sind beide Wasserstoffatome substituirt. Die schweflige Säure ist eine ziemlich schwache Säure, deren Salze durch starke Mineralsäuren unter Aufbrausen und Entwicklung von Schwefeldioxyd zersetzt werden. Dem entsprechend vermag die schweflige Säure in den normalen Sulfiten starke Basen nicht vollständig zu neutralisiren; die normalen Alkalisulfite reagiren alkalisch, während die sauren Sulfite oder Disulfite stets saure Reaktion zeigen. Die Funktion der beiden Wasserstoffatome der schwefligen Säure ist, wie wir auf Seite 239 gesehen haben, eine ganz verschiedene: das eine (stark saure) Wasserstoffatom ist an Sauerstoff, das andere (schwach saure) direkt an Schwefel gebunden. Die Sulfite und namentlich die Disulfite der Alkalien sind sehr leicht löslich, die der alkalischen Erden schwer löslich in Wasser.

Durch Einwirkung von Zink auf wässrige schweflige Säure oder auf Natriumdisulfidlösung erhält man die intensiv gelb gefärbte Lösung des Zinksalzes bzw. des Natronsalzes einer neuen Säure, welche, da sie offenbar ein Reduktionsprodukt der schwefligen Säure darstellt, als hydroschweflige Säure bezeichnet wird. Die hydroschweflige Säure ist nur in den Lösungen ihrer Salze bekannt, und nicht einmal ihre Zusammensetzung hat sich bis jetzt mit voller Sicherheit feststellen lassen. Sie ist durch eine außerordentlich energische Reduktionswirkung ausgezeichnet und findet technische Verwendung in der Kattundruckerei, weil sie Indigblau sehr schnell und glatt in Indigweiß umwandelt. Vielleicht kommt ihr die Formel  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$  zu; sie wäre dann das Hydrat des Schwefelsesquioxys  $\text{S}_2\text{O}_3$ , welches in blaugrünen Krystallen durch Eintragen von gepulvertem Schwefel in Schwefeltrioxyd und Abdestilliren des überschüssigen Trioxyds erhalten wird. Hydro-schweflige Säure und Schwefel-sesquioxid.

Das Schwefeldioxyd kommt zum Preise von 30 bis 40 Pfennigen pro Kilogramm in großen gusseisernen Flaschen in verflüssigter Form in den Handel, da das wasserfreie Dioxyd Eisen nicht angreift (A. Lange). Es dient zur Kälteerzeugung in Eismaschinen, als Extraktionsmittel und Desinfektionsmittel, ferner zum Bleichen von Strohgeflechten, von Seide, von Hopfen, sowie als Feuerlöschmittel. In den Zuckerfabriken dient es zur Fällung des Kalkes aus den Zuckerlösungen nach der Saturation. Transport u. Verwendung des Schwefeldioxyds.

### Schwefeltrioxyd, $\text{SO}_3$ .

*Synonyma: Philosophisches Salz (Basilius Valentinus); Sal volatile vitrioli (Bernhardt); Schwefelsäureanhydrid.*

Molekulargewicht  $\text{SO}_3 = 79,47$ . Spezifisches Gewicht 1,9546. Schmelzpunkt  $14,8^{\circ}$ . Siedepunkt  $+ 46,2^{\circ}$ . Prozentische Zusammensetzung: 40,05 Prozent Schwefel, 59,95 Prozent Sauerstoff.

## Bildung.

Schwefeltrioxyd bildet sich beim Erhitzen von Sulfaten vieler Schwermetalle und von Pyrosulfaten der Alkalien:



Ferner destilliert das Trioxyd beim gelinden Erwärmen von rauchender Schwefelsäure oder beim Erhitzen eines Gemisches von konzentrierter Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd:



## Darstellung.

Im Großen gewinnt man Schwefeltrioxyd durch Vereinigung von Schwefeldioxyd mit Sauerstoff bei Gegenwart sauerstoffübertragender Mittel, wie z. B. fein verteiltes Platin oder Eisenoxyd. Ein zur Demonstration dieses Verfahrens sehr geeignetes Gasgemisch erhält man, wenn man konzentrierte Schwefelsäure auf glühende Chamottebrocken auftröpfelt:



und die entweichenden Gase trocknet. Man kann sie dann durch Überleiten über warmen Platinasbest sehr leicht zu Schwefeltrioxyd vereinigen, und dieses Verfahren fand auch eine Zeit lang technische Anwendung. Jetzt verwendet man schwefeldioxydreiche Röstgase, die mit Luftsauerstoff bei Gegenwart von Kontaksubstanzen unter Einhaltung ganz bestimmter Temperaturgrenzen in Schwefeltrioxyd verwandelt werden, welches man in konzentrierter Schwefelsäure auffängt. Die Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. verarbeitet so jährlich bereits gegen 80 000 t Pyrit auf rauchende Schwefelsäure (S. 252).

Im Kleinen benutzt man zur Darstellung des Anhydrids stets rauchende Schwefelsäure; es empfiehlt sich, von einer hochprozentigen Säure auszugehen, welche nur 20 Prozent  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und 80 Prozent  $\text{SO}_3$  enthält. Diese Säure ist bequem zu behandeln, weil sie einen ziemlich niedrigen Schmelzpunkt besitzt und im warmen Zimmer flüssig bleibt. Das hieraus durch Destillation gewonnene Schwefeltrioxyd reinigt man durch nochmalige Rektifikation über etwas Phosphorpentoxyd.

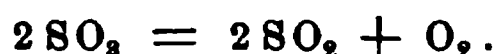
## Eigenschaften.

Das Schwefeltrioxyd bildet lange, durchsichtige, farblose Prismen, die bei  $+14,8^\circ$  zu einer klaren, öligen, bei  $46,2^\circ$  siedenden Flüssigkeit schmelzen. Nur oberhalb  $+25^\circ$  ist das Schwefeltrioxyd beim Aufbewahren beständig; unterhalb dieser Temperatur polymerisiert es sich außerordentlich leicht. Diese Polymerisation erfolgt unter der Einwirkung einer ganz kleinen Menge von Schwefelsäure, welche sich aus dem an sich ganz neutralen Trioxyd immer bildet, sobald nur die minimalste Spur von Feuchtigkeit damit in Berührung kommt. Die polymere Modifikation bildet sehr feine, weiße, verfilzte Nadeln und bleibt bis  $+50^\circ$  fest; höher erhitzt, geht sie wieder in dampfförmiges Trioxyd über, welches sich zu der bei  $46^\circ$  siedenden, bei  $15^\circ$  erstarrenden Flüssigkeit verdichten läßt.

Das Schwefeltrioxyd stößt an der Luft dicke, weiße Dämpfe aus; wenige Gramme dieser Substanz sind imstande, einen großen Raum mit dichtem Qualm zu füllen. Es zieht aus der Luft sehr begierig

Wasser an. Wirft man etwas Schwefeltrioxyd ins Wasser, so entsteht ein Geräusch, wie wenn man ein glühendes Eisen eingetaucht hätte. Bei der Vereinigung des Schwefelsäureanhydrids mit Wasser wird eine beträchtliche Menge Wärme entwickelt. Läßt man einen Tropfen Wasser in eine Flasche mit Schwefeltrioxyd fallen, so findet Lichtentwicklung und Explosion statt. Bei der Vereinigung mit Wasser bildet sich Schwefelsäure. Wegen der Heftigkeit, mit welcher das Schwefeltrioxyd gegen Wasser reagiert, ist diese Substanz nur mit allergrößter Vorsicht zu handhaben.

Überhaupt wirkt das Schwefeltrioxyd auf eine große Zahl von Körpern sehr lebhaft ein: viele organische Stoffe verkohlt es, indem es ihnen die Elemente des Wassers entzieht; mit anderen vereinigt es sich zu Sulfosäuren; wieder auf andere wirkt es oxydirend. Auch gegen anorganische Stoffe verhält es sich als ein starkes Oxydationsmittel, indem es leicht Sauerstoff abgibt und in Schwefeldioxyd übergeht. Auch beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr tritt dieser Zerfall ein:



### Schwefelsäure, $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

*Synonyma: Vitriolöl; Oleum; Acide sulfurique (franz.); Sulphuric acid (engl.); Сѣрная кислота (sjärnaja kislota, russ.).*

Molekulargewicht  $\text{H}_2\text{SO}_4 = 97,35$ . Spezifisches Gewicht 1,854. Schmelzpunkt  $+10,5^\circ$ ; Siedepunkt (unter Zersetzung)  $338^\circ$ . Prozentische Zusammensetzung: 65,25 Prozent Sauerstoff, 32,70 Prozent Schwefel, 2,05 Prozent Wasserstoff.

Vorkommen. Im freien unverbundenen Zustande findet sich die Schwefelsäure in einigen Flüssen Amerikas, so namentlich im Rio vinagre, in einer heißen Quelle Neu-Granadas, in einigen Gewässern Tennessees und Javas; im Tierreiche als Bestandteil des Sekrets der Speicheldrüsen von *Dolium Galea*, einer namentlich in Sicilien vorkommenden Schneckenart, und von einigen anderen *Gasteropoden*<sup>1)</sup>. In der Form von Sulfaten ist die Schwefelsäure noch viel verbreiteter, und zwar vorzugsweise in Verbindung mit Erdalkalien als Gyps oder Anhydrit, Schwerspat und Cölestin; im Pflanzen- und Tierkörper (in den Ernährungsflüssigkeiten) meistens in der Form schwefelsaurer Alkalien.

Vorkommen.

Die Schwefelsäure bildet sich beim Zusammenbringen von Schwefeltrioxyd mit Wasser:

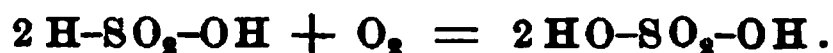
Bildung.



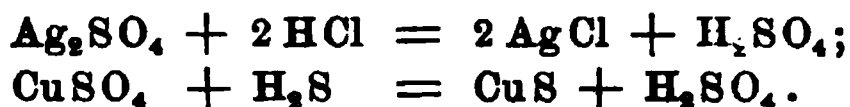
<sup>1)</sup> Der Mundsaft einer großen Nacktschnecke, der *Aplisia* (Seehase), enthält so viel Schwefelsäure, daß er Marmor unter lebhaftem Aufbrausen zersetzt; dadurch wurde J. Müller (um 1830) zur näheren Untersuchung dieses Sekrets veranlaßt.



und bei der Oxydation der schwefligen Säure durch den Sauerstoff der Luft:



Seltener finden Reaktionen statt, bei denen die Schwefelsäure sich aus Sulfaten bildet. Bei einer Anzahl von Schwermetallsalzen der Schwefelsäure lassen sich aber auch derartige Umsetzungen durchführen, z. B.:



#### Darstellung.

Die Darstellung der Schwefelsäure ist nur im allergrößten Maßstabe lohnend. Als Ausgangsmaterial dienen die neben Stickstoff und überschüssiger Luft im Durchschnitt etwa 7 bis 8 Prozent Schwefeldioxyd enthaltenden Röstgase, welche in den Hüttenwerken beim Umwandeln der Schwefelmetalle (Kiese oder Blenden) in Metalloxyde durch Erhitzen unter Luftzutritt entstehen. Die Verbrennung dieser Kiese, die z. B. beim Schwefelkies nach der Gleichung



erfolgt <sup>1)</sup>, erzeugt, wenn sie einmal im Gange ist, genügende Wärme, so daß die Röstöfen einer besonderen Feuerung meist nicht bedürfen. Die Röstgase, welche in den alten Hüttenbetrieben in die Luft entweichen, müssen in allen Kulturstaaten jetzt verarbeitet werden, da das Schwefeldioxyd sonst die Vegetation viele Kilometer weit vernichtet. Man führt das Gas nach Winkler (S. 244) in Schwefeltrioxyd über oder bringt nach älteren Verfahren die Röstgase in Bleikammern mit Wasserdampf und Salpetersäure zusammen, wobei sich Schwefelsäure bildet, und zwar ebenfalls auf Kosten von Luft-sauerstoff. Da die Salpetersäure nur als Sauerstoffüberträger wirkt, so ist es möglich, mit einer geringen Menge von Salpetersäure viel Schwefelsäure herzustellen, und zwar zu einem Preise, der außerordentlich viel niedriger ist als derjenige der Salpetersäure.

#### Bleikammerprozess.

Die in den Kiesöfen A (Figur 110) erzeugten Röstgase werden in den Flugstaubkammern B von mechanisch mitgerissenen Verunreinigungen befreit, treten von unten in den Gloverturm C durch das Rohr R ein, verlassen denselben durch das Rohr X und gehen dann durch die Kammern Nr. 1, Nr. 2 und Nr. 3, welche zusammen so viel Raum enthalten müssen, daß auf jedes Kilogramm Pyrit, welches innerhalb 24 Stunden abgeröstet wird, etwa  $\frac{1}{2}$  cbm Kammerraum kommt. Hier findet die Umwandlung in Schwefelsäure statt, die nur dann ohne erheblichen Verlust an Salpetersäure von statten geht, wenn aus der letzten Kammer der übriggebliebene Luftstickstoff noch stark rot gefärbt, d. h. mit überschüssigem Stickstoffdioxyd gemischt austritt. Um dieses wertvolle Stickstoffdioxyd zu gewinnen, dient der Gay-Lussacturm G'. Die als Sauerstoffüberträger angewandte Salpetersäure kann in der Kammer Nr. 1 in durch Kaskadenapparate bewirkter feiner Verteilung zugefügt werden, oder man kann auch hinter den Kiesöfen gusseiserne Kästen oder Schalen einschalten, die mit Chilisalpeter und Schwefelsäure beschickt werden (vergl.

<sup>1)</sup> Diese Gleichung giebt den Vorgang insofern nicht ganz genau wieder, als das Eisenoxyd  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ein Sauerstoffüberträger ist, welcher Schwefeldioxyd bei Gegenwart von Luft in Schwefeltrioxyd umzuwandeln vermag. Infolgedessen enthalten die Röstgase bereits nicht unerhebliche Mengen von Schwefeltrioxyd, welches einer weiteren Oxydation nicht mehr bedarf, sondern sich in den Bleikammern mit Wasserdampf ohne Weiteres nach der auf S. 245 gegebenen Gleichung zu Schwefelsäure vereinigt.

S. 157) und aus denen sich dann beim Hinzuströmen der heißen Röstgase Salpetersäure dampfförmig entwickelt.

Der Gay-Lussacturm G'' ist mit Koksstöcken angefüllt, über welche in Gay-Lussacturm. feiner Verteilung konzentrierte Schwefelsäure herabrieselt; diese nimmt das

Schwefelsäure/absorption in Bleikammern. A Kieselstein, F Flugstaubkammern, G Gloverturn, Nr. 1, 2, 3  
Bleikammern, G'' Gay-Lussacturm.

Stickstoffdioxyd auf und läßt nur den wertlosen Luftstickstoff aus der oberen Öffnung des Turmes G' entweichen.

Die aus dem Gay-Lussacturme abfließende „nitrose Schwefelsäure“ Gloverturn. läßt man in dem Gloverturne im Verein mit Kammerensäure (der ver-



dünnten Schwefelsäure, welche sich am Boden der Bleikammern ansammelt) über Brocken, kleine Hohlzylinder oder Pyramiden feuerfesten Materials herabrieseln, wobei die entgegengeführten, etwa 300° heißen Röstgase der nitrosen Säure das wertvolle Stickstoffdioxyd, der Kammersäure das lästige Wasser entziehen, so daß die von dem Gloverturn abfließende Schwefelsäure direkt verkäuflich ist, so weit sie nicht wieder für den Gay-Lussacturm gebraucht wird.

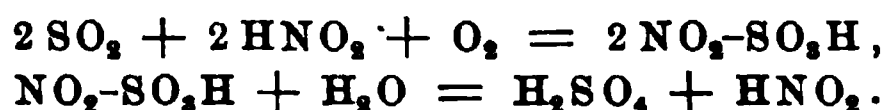
Kammer-  
säure.

Die Hauptmenge der Schwefelsäure wird aber in den Kammern gewonnen, wo sie sich in ziemlich verdünntem Zustande (62 bis 70 Prozent  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) niederschlägt, weil durch Zuführung von Dampfstrahlen in den Kammern Schwefeltrioxyd und Nitrosulfonsäure,  $\text{NO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ , zersetzt werden müssen. Diese Kammersäure fließt zum Zwecke der Konzentration (so weit hierzu der Gloverturn nicht ausreicht) zuerst durch ein System erhitzter flacher Bleipfannen, dann durch geschlossene Kessel aus Platin<sup>1)</sup>, welche auf direktem Feuer stehen. Die hier abfließende Säure enthält 93 bis 94 Prozent  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und stellt die gewöhnliche konzentrierte Schwefelsäure des Handels dar.

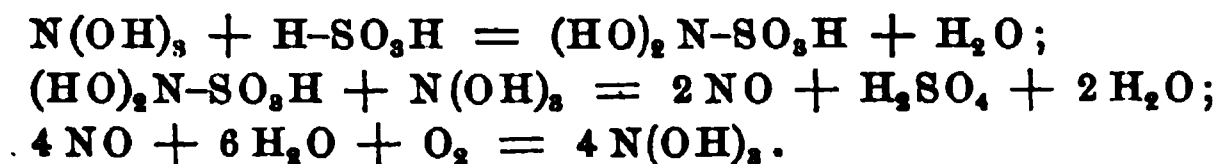
Konzen-  
trirte  
Schwefel-  
säure des  
Handels.

Theorie des  
Bleikam-  
merpro-  
zesses.

Welche chemischen Prozesse sich in den Bleikammern vollziehen, ist nicht mit voller Sicherheit bekannt. Das Endprodukt ist freilich leicht falsbar; aber zweifellos treten Zwischenprodukte auf, welche komplizierterer Natur sind und in deren Zusammensetzung der Stickstoff der Salpetersäure mit eingeht. Nach Lunge ist das wesentlichste Zwischenprodukt die Nitrosulfonsäure  $\text{NO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ ; und als Sauerstoffüberträger dient die salpetrige Säure:



Nach Raschig tritt dagegen die Dihydroxylaminsulfonsäure  $(\text{HO})_2\text{N-SO}_3\text{H}$  (S. 266) als wesentliches Zwischenprodukt, und Stickoxyd als Sauerstoffüberträger auf; die salpetrige Säure reagiert in ihrer Trihydroxylform,  $\text{N}(\text{OH})_3$ :



Bleikam-  
merkry-  
stalle.

Als Stütze der Theorie von Lunge kann angeführt werden, daß sich, freilich nicht bei normalem Betriebe, wohl aber, wenn es in den Bleikammern an Wasser fehlt, Bleikammerkrystalle von oft sehr beträchtlicher Größe bilden, die in der That nach der Formel einer Nitrosulfonsäure  $\text{NO}_2\text{-SO}_3\text{H}$  zusammengesetzt sind. Durch Wasser zerfallen sie unter Aufbrausen in Schwefelsäure und salpetrige Säure. Eine Störung des Betriebes kann auch durch Bildung von Stickoxydul eintreten (vergl. Hydroxylaminsulfonsäure); die soweit reduzierte Salpetersäure ist für den Betrieb verloren.

Reindar-  
stellung.

Zur weiteren Konzentration kann man die konzentrierte Schwefelsäure in Platinapparaten bis auf 98 Prozent  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (von 95 bis 98 Prozent auch in Gußeisen) konzentrieren oder destillieren. Monohydrat  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erhält man aus mindestens 97 prozentiger Säure durch Ausfrieren und Centrifugieren.

Eigen-  
schaften.

Die Schwefelsäure ist eine farblose, wasserhelle, schwere, ölige, geruchlose Flüssigkeit. Sie ist nahezu noch einmal so schwer als Wasser und übt auf organische, ebensowohl pflanzliche wie tierische

<sup>1)</sup> Mitunter wird die Konzentration auch in Glasretorten vorgenommen.

Stoffe eine rasch zerstörende Einwirkung aus. Sie gehört aus diesem Grunde zu den nur mit großer Vorsicht zu handhabenden Stoffen. Sie ist destillierbar, d. h. sie kann durch Erwärmung in Dampf verwandelt werden, allein ihr Siedepunkt liegt sehr hoch, nämlich  $+338^{\circ}$ , und es findet bei dieser Temperatur immer eine partielle Zersetzung statt, indem etwas Schwefelsäureanhydrid entweicht und dann eine Säure von 98,7 Proz. Schwefelsäure überdestilliert. Aus diesem Verhalten folgt, daß die Schwefelsäure in höherer Temperatur eine Dissociation in Schwefelsäureanhydrid und Wasser erleidet, die bei Siedehitze vollständig wird. Beim Abkühlen aber verbinden sich beide Spaltungsprodukte wieder zu Schwefelsäure. Auch in den starren Aggregatzustand kann die Schwefelsäure übergeführt werden; wird sie nämlich unter  $0^{\circ}$  abgekühlt, so gefriert sie und stellt dann oft regelmäßige, sechsseitige Prismen dar. Die konzentrierte Säure, sowie sie in den Handel kommt, ist keine reine Schwefelsäure, sondern ist immer etwas wasserhaltig. Kühlt man eine derartige Säure unter  $0^{\circ}$  ab, so bilden sich Krystalle der reinen Schwefelsäure; diese einmal starr gewordene Säure schmilzt dann erst bei  $10,5^{\circ}$ . Einmal geschmolzen, bleibt sie auch unter  $0^{\circ}$  noch flüssig, erstarrt aber sogleich, wenn man etwas krystallisierte Säure in die geschmolzene Masse wirft, wobei die Temperatur auf  $10,5^{\circ}$  steigt.

Die Schwefelsäure wirkt zerstörend auf organische Stoffe.

Eine der hervorragendsten Eigenschaften der Schwefelsäure ist ihre große Begierde, Wasser zu absorbieren. In der That ist diese Neigung so groß, daß sie auch der Luft ihren Wasserdampf fortwährend entzieht, indem sie dabei natürlich immer wässriger wird, und in dem Maße, als letzteres der Fall ist, vermindert sich natürlich ihre wasserentziehende Kraft. In einem abgeschlossenen Raume kann durch Schwefelsäure Luft vollständig getrocknet werden; ebenso verlieren Gase, wenn sie, mit Wasserdampf gemengt, durch Schwefelsäure geleitet werden, letzteren dadurch vollständig, d. h. sie werden getrocknet. Auch die Zerstörung organischer Stoffe durch Schwefelsäure beruht zunächst auf ihrer großen Begierde, Wasser anzuziehen. Die meisten organischen Stoffe zählen zu ihren Bestandteilen Wasserstoff und Sauerstoff. Kommt nun Schwefelsäure mit solchen Substanzen in Berührung, so entzieht sie ihnen Wasserstoff und Sauerstoff, welche beiden Stoffe, sich zu Wasser vereinigend, von der Schwefelsäure aufgenommen werden, während der Kohlenstoff zum Teil als solcher, zum Teil in Form einer kohlenstoffreicheren Verbindung mit dem rückständigen Wasser- und Sauerstoff als schwarzbraune Substanz abgeschieden wird. Daher rührt es, daß Kork, Holz und andere organische Substanzen geschwärzt, verkohlt werden, wenn man sie in Schwefelsäure taucht, und auf demselben Grunde beruht die braune Färbung, welche die Säure annimmt, wenn sie in mit Korkstopfen verschlossenen Gefäßen aufbewahrt wird, oder mit Staub u. dergl. in schlecht oder nicht verschlossenen Gefäßen in Berührung kommt. Mit Wasser mischt sich die Schwefelsäure in allen Verhältnissen, dabei findet aber beträcht-

Bedeutende wasserentziehende Kraft derselben.

Daher ihre Anwendung zum Trocknen.

Daher auch zum Teil ihre zerstörende Einwirkung auf organische Stoffe.

Sie mischt  
sich mit  
Wasser  
unter bedeu-  
tender Er-  
hitzung und  
Kontrak-  
tion.

Verdünnte  
Schwefel-  
säure.

liche Erhitzung statt, welche beim Vermischen der stärksten Säure bis zum Aufkochen und Umherspritzen sich steigern kann. Wenn man das Wasser in die Schwefelsäure gießt, so erfolgt dies fast unfehlbar; es ist deshalb praktische Regel, wenn Gemische von Schwefelsäure und Wasser zu bereiten sind, die Säure in dünnem Strahle unter beständigem Umrühren in das Wasser zu gießen, wobei die Erhitzung nicht so plötzlich stattfindet. Noch eine andere bemerkenswerte Erscheinung findet beim Vermischen der Schwefelsäure mit Wasser statt. Das Volumen solcher Gemische ist nämlich nicht gleich der Summe der Volumina der Mischbestandteile, sondern etwas kleiner; es findet dabei, wie man sagt, Kontraktion statt. Dieselbe beträgt, wenn man genau gleiche Raumteile Schwefelsäure und Wasser mengt, und das Gemisch auf seine ursprüngliche Temperatur sich abkühlen läßt,  $\frac{29}{1000}$ , oder, was dasselbe ist, 50 Raumteile Schwefelsäure und 50 Raumteile Wasser gemengt, geben nicht 100 Raumteile, sondern nur 97,1 Raumteile. Gemische von Schwefelsäure und Wasser heißen im Allgemeinen verdünnte Schwefelsäure, allein viele Erscheinungen weisen darauf hin, daß es verschiedene Hydrate der Schwefelsäure giebt, in denen das Wasser nach festem Verhältnis mit der Säure verbunden ist. Es geht dies namentlich aus dem sehr auffälligen Verhalten hervor, welches verdünnte Schwefelsäuren beim Abkühlen zeigen. Je nach größerem oder geringerem Wassergehalte beobachteten Pfaundler und Schnegg, sowie neuerdings Hillmayr mitunter hohe, bei anderen Konzentrationen wieder sehr tief liegende Schmelzpunkte. Durch Vermischung der Schwefelsäure mit Wasser sinkt der Siedepunkt und vermindert sich das spezifische Gewicht der Säure. In nachfolgender Tabelle sind einige Konzentrationen von Schwefelsäure mit ihren spezifischen Gewichten verzeichnet:

Gramm $\text{H}_2\text{SO}_4$ in 1 Liter	Gewichts- prozente $\text{H}_2\text{SO}_4$	Spezifisches Gewicht	Gramm $\text{H}_2\text{SO}_4$ in 1 Liter	Gewichts- prozente $\text{H}_2\text{SO}_4$	Spezifisches Gewicht
1744	92,2	1,834	201	17,88	1,129
1500	84,48	1,777	171	15,36	1,109
1465	83,0	1,765	154	14,00	1,100
1401	80,5	1,739	132	11,98	1,084
1333	78,0	1,710	105	9,82	1,067
1252	74,85	1,637	59	5,7	1,036
448	35,25	1,268	35	3,5	1,020
416	33,12	1,251	19	1,9	1,007
368	30,1	1,224	14	1,4	1,005
341	28,2	1,208	11	1,1	1,004
301	25,39	1,187	9	0,9	1,003
204	20,87	1,152	5	0,54	1,002

Die Schwefelsäure ist eine der stärksten Säuren und rötet, selbst nach dem Verdünnen mit ihrem 1000 fachen Volumen Wasser, Lackmus noch ganz deutlich; teils wegen ihrer Stärke, teils wegen ihres hohen Siedepunktes treibt sie die meisten anderen Säuren aus ihren Verbindungen aus (vergl. S. 157).

Die Schwefelsäure ist eine der stärksten Säuren.

Wie man aus ihrer Formel ersieht, enthält die Schwefelsäure 2 Atome Wasserstoff, ähnlich wie die schweflige Säure, und so wie in letzterer, können auch in der Schwefelsäure diese beiden Atome Wasserstoff durch Metalle oder metallähnliche Körper ersetzt werden; sie ist eine zweibasische Säure.

Sie ist zweibasisch.

Durch einige Metalloide und Metalle kann der Schwefelsäure der Sauerstoff teilweise oder ganz entzogen werden. So wird sie beim Erwärmen mit einigen Metallen, wie Kupfer, Quecksilber und Silber, in Schwefeldioxyd verwandelt, während der unzersetzte Anteil der Schwefelsäure mit den gebildeten Oxyden schwefelsaure Salze bildet; auch durch Erwärmen mit Kohle wird sie zu Schwefeldioxyd reduziert; Phosphor entzieht ihr beim Erhitzen den Sauerstoff vollständig, während sich der Schwefel abscheidet. Auch durch Wasserstoff im Entstehungszustande wird die Schwefelsäure, und zwar zu Schwefelwasserstoff reduziert; läßt man nämlich auf Zink und Wasser konzentrierte Schwefelsäure einwirken, so ist das entwickelte Wasserstoffgas mit Schwefelwasserstoff gemischt. Eine verdünntere Schwefelsäure wird unter diesen Umständen nicht reduziert.

Zersetzungen der Schwefelsäure.

Die käufliche Schwefelsäure pflegt Blei, Stickstoff und Arsen zu enthalten; auch ist sie häufig durch Eisen oder organische Substanz, seltener durch Selen gefärbt. Ihren Gehalt erkennt man durch Titrieren oder aus dem spezifischen Gewichte.

Prüfung, Versand und Verwendung der Schwefelsäure.

*Specifische Gewichte höchst konzentrierter Schwefelsäure bei 15°.*

Prozente $H_2SO_4$	Specifisches Gewicht	Prozente $H_2SO_4$	Specifisches Gewicht	Prozente $H_2SO_4$	Specifisches Gewicht
90	1,819	94	1,8372	98	1,8412
90,5	1,822	94,5	1,8387	98,39	1,8406
91	1,825	95	1,8390	98,66	1,8405
91,5	1,827	95,5	1,8406	99	1,8403
92	1,829	96	1,8406	99,47	1,8395
92,5	1,832	97	1,8410	100,00	1,8384
93	1,834	97,70	1,8413		

Die konzentrierte Schwefelsäure kommt in eisernen Fässern oder Bassinwagen in den Handel; die Hauptmenge der produzierten Schwefelsäure wird aber an Ort und Stelle gleich wieder weiter verarbeitet. Sie dient in der Soda-, Sulfat-, Chlor-, Superphosphatfabrikation, ferner in der Industrie der Thonerdesalze und des Stärkezuckers, in der Fabrikation der Salpetersäure und der Nitroprodukte, in der Farben-

technik und in der Sprengstoffindustrie als wichtiges Ausgangs- oder Hilfsmaterial.

Pyroschwefelsäure,  
rauchende  
Schwefelsäure.

Konzentrierte Schwefelsäure mischt sich mit Schwefeltrioxyd in jedem Verhältnis. Dabei bilden sich eine ganze Reihe von Verbindungen, welche sich durch ihre teils höher, teils niedriger liegenden Schmelzpunkte unterscheiden und alle die Eigenschaft gemeinsam haben, beim Erhitzen Schwefeltrioxyd abzugeben und sich dabei in gewöhnliche Schwefelsäure zu verwandeln. Die bekannteste dieser Verbindungen ist die Pyroschwefelsäure  $(\text{HO})\text{SO}_2-\text{O}-\text{SO}_2(\text{OH})$ , welche beim Vermischen gleicher Moleküle Schwefelsäure und Schwefeltrioxyd entsteht, in großen Prismen krystallisiert und bei  $+35^\circ$  schmilzt. Sie führt ihren Namen (vom griechischen  $\pi\tilde{\upsilon\rho}$ , *pyr*, das Feuer) daher, daß ihre Alkalisalze sich beim Erhitzen der Alkalidisulfate bis zur eben beginnenden Rotglut bilden:



Die rauchende Schwefelsäure oder das „Oleum“ des Handels ist eine Mischung von Schwefeltrioxyd mit Schwefelsäure nach schwankenden Verhältnissen. Wie bereits bemerkt (S. 244), ist ein hochprozentiges Oleum von 80 Prozent  $\text{SO}_3$ , wie es neuerdings im Handel zu haben ist, nicht nur der Frachtersparnis wegen, sondern auch seiner physikalischen Eigenschaften wegen vorzuziehen.

Nordhäuser  
Vitriolöl.

Historisches  
über Schwe-  
felsäure und  
Schwefeltri-  
oxyd.

Lediglich ein historisches Interesse hat gegenwärtig das Nordhäuser Vitriolöl, eine schwach rauchende Schwefelsäure von 10 Prozent oder höchstens 20 Prozent Anhydridgehalt, welche in der Technik früherer Jahrhunderte eine wichtige Rolle spielte. Sie wurde durch Erhitzen von schwefelsaurem Eisenoxyd (an der Luft oxydiert und in der Wärme entwässertem Eisenvitriol) zuerst in Mitteldeutschland, z. B. von dem Erfurter Benediktinermönch Basilius Valentinus (ums Jahr 1450) dargestellt; später ging die Hauptfabrikation nach Böhmen über. Bernhardt hat im Jahre 1755 die Reindarstellung des von Basilius Valentinus zuerst beobachteten Schwefeltrioxydes aus rauchender Schwefelsäure genauer beschrieben. Seit den Arbeiten von Cl. Winkler 1875 ist Schwefeltrioxyd Handelsprodukt. Eine wasserhaltige Schwefelsäure war anscheinend schon im Altertume bekannt; arabische Gelehrte stellten Schwefelsäure (und Pyroschwefelsäure) aus gebranntem Alaun durch Destillation dar; Basilius Valentinus durch Verbrennen von Schwefel bei Gegenwart von Salpeter, Angelus Sala 1613 durch Verbrennen von Schwefel bei Gegenwart von Wasserdampf und überschüssigem Luftsauerstoff. Die ersten Fabriken für Darstellung von Schwefelsäure aus Schwefel nach dem Bleikammerv Verfahren wurden in der Mitte des 18. Jahrhunderts gegründet. Der 1827 konstruierte Gay-Lussacturm wird seit 1842, der Gloverturn seit 1859 angewendet; seit den Untersuchungen Lunge's 1871 und Bode's 1876 dürfen diese Apparate bei keiner Bleikammeranlage fehlen. Die durch die Arbeiten von Cl. Winkler ermöglichte Darstellung von Schwefelsäure aus dem bei Gegenwart von Kontaksubstanzen gewonnenen Schwefeltrioxyd (S. 244) scheint nunmehr den Bleikammerprozeß ganz entbehrlich zu machen.

<sup>1)</sup> Bei der der Schwefelsäure analog zusammengesetzten und in vieler Hinsicht ähnlichen Chromsäure vollzieht sich diese Wasserabspaltung schon bei gewöhnlicher Temperatur.

**Thioschwefelsäure,  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .***Synonyma: Dithionige Säure; unterschweflige Säure.*Molekulargewicht  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 113,30$ .

Die Salze der Thioschwefelsäure (Thiosulfate) entstehen bei der Bildung. Einwirkung von Jod auf eine Mischung von Alkalisulfit und Alkalisulfid:



sie bilden sich ferner beim Kochen von Sulfiten mit Schwefel und bei der langsamen Oxydation von Alkalisulfiden durch den Luftsauerstoff. Gerade ebenso, wie die schweflige Säure durch Aufnahme eines Atomes Sauerstoff in Schwefelsäure übergeht, so verwandelt sie sich durch Aufnahme und Addition eines Atoms Schwefel in Thioschwefelsäure.

Die freie Thioschwefelsäure läßt sich nur in verdünnter wässriger Lösung darstellen und ist auch unter diesen Bedingungen nur wenige Minuten haltbar. Ihre Salze besitzen dagegen eine große Krystallisationskraft und bemerkenswerte Beständigkeit; das Natriumsalz, welches als Antichlor technische Verwendung in der Bleicherei und als Fixirsalz in der Photographie findet, stellt man aus den Rückständen der Leblancsodafabrikation her (vergl. bei Natrium).

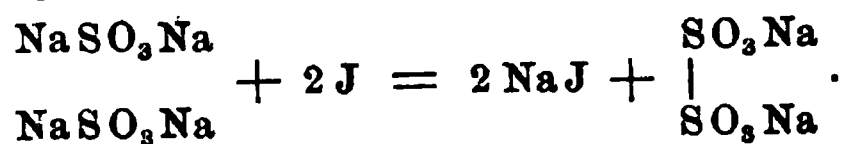
Alle Lösungen thioschwefelsaurer Salze besitzen die Eigenschaft, die in reinem Wasser unlöslichen Verbindungen des Silbers mit den Halogenen leicht aufzulösen. Diese Eigenschaft benutzt man allgemein beim Fixiren der Lichtbilder. Eine weitere wichtige Eigenschaft der Thiosulfate ist ihre große Reaktionsfähigkeit gegen die Halogene, welche selbst in verdünntesten Lösungen der Thioschwefelsäure sofort ein Wasserstoffatom entziehen, wobei die hinterbleibenden Reste sich zu Tetrathionsäure vereinigen (vergl. S. 240 und 273). Mit nicht allzu verdünnten Mineralsäuren zersetzen sich die Thiosulfate sofort unter Aufbrausen, indem die frei werdende Thioschwefelsäure sich in Schwefeldioxyd, Schwefel und Wasser spaltet. Weniger konzentrierte Thiosulfatlösungen bleiben aber auf Zugabe der Säure einige Momente ganz klar, erst dann beginnt die Trübung und Schwefelabscheidung, welche die nach der Gleichung



verlaufende Spaltung der Thioschwefelsäure anzeigt.

**Dithionsäure, Trithionsäure, Tetrathionsäure, Pentathionsäure, Hexathionsäure.**

Die Dithionsäure oder Unterschwefelsäure läßt sich sehr leicht in der auf Seite 242 beschriebenen Weise erhalten, ebenso synthetisch durch Einwirkung von Jod auf 2 Moleküle Natriumsulfit:





Ebenso bildet sich Trithionsäure durch Einwirkung von 2 Atomen Jod auf eine Mischung von 1 Atom Natriumsulfit und 1 Atom Thiosulfat, Tetrathionsäure durch Einwirkung von 2 Atomen Jod auf 2 Moleküle Thiosulfat (vergl. vorige Seite), Pentathionsäure und Hexathionsäure durch Einwirkung von Chlorschwefel auf Thiosulfat. Alle diese Säuren, über deren Konstitution schon auf S. 240 gesprochen worden ist, sind im freien Zustande leicht zersetzlich; sie haben insofern ein gewisses praktisches Interesse, als sie sich beim Zusammenbringen von schwefliger Säure mit Schwefelwasserstoff in wässriger Lösung bilden.

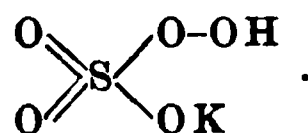
### Schwefelheptoxyd, $S_2O_7$ , und Überschwefelsäure, $HSO_4$ .

Überschwefelsäure.

Bei der Einwirkung der stillen elektrischen Entladung auf ein Gemisch von Schwefeldioxyd und Sauerstoffgas bildet sich Schwefelheptoxyd  $S_2O_7$  als klein krystallinische, niedrig schmelzende, leicht veränderliche Substanz, welche stark oxydirende Wirkungen äußert. Das entsprechende Hydrat, die einbasische <sup>1)</sup> Überschwefelsäure  $HSO_4$ , hat dadurch eine gewisse Bedeutung erlangt, daß sie in den üblichen elektrischen Bleisammlern (Accumulatoren) durch die Einwirkung des elektrischen Stromes auf die diese Apparate füllende, mäßig konzentrierte Schwefelsäure auftritt. Ihre Salze, die Persulfate, sind meist außerordentlich leicht löslich (z. B. das Baryumsalz und das zerfließliche Bleisalz). Das Kaliumsalz und das Ammoniumsalz krystallisieren gut, sind leicht mit Hilfe des elektrischen Stromes darzustellen und kommen als Oxydationsmittel in den Handel.

Caro'sches Reagens.

Trägt man Kaliumpersulfat in mäßig verdünnte Schwefelsäure ein, so erhält man eine Flüssigkeit, welche sehr merkwürdige Oxydationswirkungen auszuüben vermag, z. B. Anilin in Nitrosobenzol und Nitrobenzol überführt (Caro) und Aceton in ein krystallisiertes Superoxyd umwandelt. Nach Baeyer und Villiger enthält dieses Reagens eine Verbindung der Formel



Eine ähnlich wirkende Flüssigkeit erhält man, wenn man in 5 prozentiges Wasserstoffsuperoxyd unter guter Kühlung das fünffache Gewicht konzentrierter Schwefelsäure eingießt.

### Chemische Technik und Experimente.

Die Eigenschaften des Schwefels lassen sich durch folgende Experimente zweckmäßig veranschaulichen:

Experimente mit Schwefel.

1. Destillation des Schwefels aus einer Glasretorte. Kühlt man die Vorlage ab, so verdichtet sich der überdestillierende Schwefeldampf zu

<sup>1)</sup> Die komplizirtere Formel  $H_2S_2O_8$ , welche von einigen Autoren vorgezogen wird, ist nicht erwiesen. Nur für das Ammoniumsalz ist eine solche polymere Formel  $(NH_4)_2S_2O_8$  aus der Zunahme der molekularen Leitfähigkeit beim Verdünnen seiner wässrigen Lösung wahrscheinlich gemacht worden (Bredig).

Schwefelblumen; kühlt man nicht ab, so schmilzt er und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse. Im Retortenhalse zeigen sich dann gewöhnlich schöne Schwefelkrystallisationen. 2. Darstellung der Schwefelblumen. Wird der Schwefel in der kleinen Retorte (Fig. 111) bis zum Kochen erhitzt, so gelangt der Dampf in den Ballon und bildet hier an den Wandungen desselben einen gelben Beschlag von Schwefelblumen. 3. Krystallisation des Schwefels. Man schmilzt eine nicht zu kleine Menge Schwefel in einer Porzellankelle und läßt sehr langsam erkalten. Wenn sich auf der Oberfläche eine feste Kruste gebildet hat, so durchstößt man diese mit einem Glasstabe, und läßt den noch flüssigen Schwefel so vollständig wie möglich abfließen. Nach dem Erkalten macht man die ganze obere Kruste los, und findet dann das Innere des Gefäßes mit schönen, langen, glänzenden Prismen bekleidet. 4. Krystallisation des Schwefels aus Schwefelkohlenstoff. Man löst Schwefel in Schwefelkohlenstoff und

Fig. 111.

Fig. 112.

*Destillation von Schwefel.*

überläßt die Lösung in einer Glasschale der freiwilligen Verdunstung. 5. Darstellung des plastischen Schwefels. Die zur Hälfte mit Schwefel gefüllte Retorte (Figur 112) wird zum Kochen erhitzt. Der Schwefeldampf verdichtet sich im Retortenhalse zu flüssigem Schwefel, der, in dünnem Strahle ausfließend, in ein mit kaltem Wasser gefülltes Glasgefäß gelangt. Unter dem Wasser bildet er kugelig-traubige, durchsichtige, bernsteingelbe, plastische Massen. 6. Darstellung der Schwefelmilch. Man zersetzt eine Auflösung von Schwefelleber mit verdünnter Schwefelsäure. 7. Verbrennung des Schwefels. 8. Der Schwefel verbindet sich mit Metallen unter Feuererscheinung. Man verwandelt Schwefel durch Erhitzen in einem dünnwandigen Glaskölbchen in Dampf und wirft dann zusammengeballtes unechtes Blattgold hinein, welches alsbald erglüht. Führt man in den Schwefeldampf ein Stückchen brennendes Natrium in einem eisernen Löffelchen ein, so erfolgt die Vereinigung des Natriums mit dem Schwefel unter blendender Lichtentwicklung und mit so starker Hitze, daß zuletzt auch das Löffelchen selbst erglüht und als Schwefeleisen abschmilzt. Schüttet man in den Schwefeldampf ferrum limatum (sehr fein verteiltes Eisen), so zeigt sich eine helle Feuererscheinung, indem der feine Eisenstaub in allen Teilen des Kölbchens anhaftet, so daß das letztere für einen Augenblick lebhaft erglüht.



Aufbewahrung des flüssigen Schwefeldioxydes.

Will man flüssiges Schwefeldioxyd oder andere unvollkommene Gase oder Dämpfe (S. 24) aufbewahren, so bedient man sich der in Figur 113 bis 118 abgebildeten Apparate. Die Einschmelzröhren oder Einschmelzflaschen werden im offenen Zustande (Figur 113 und 115) in eine Kältemischung gebracht und das zu verflüssigende Gas durch ein dünnes Glas-

Fig. 115.

Fig. 114.

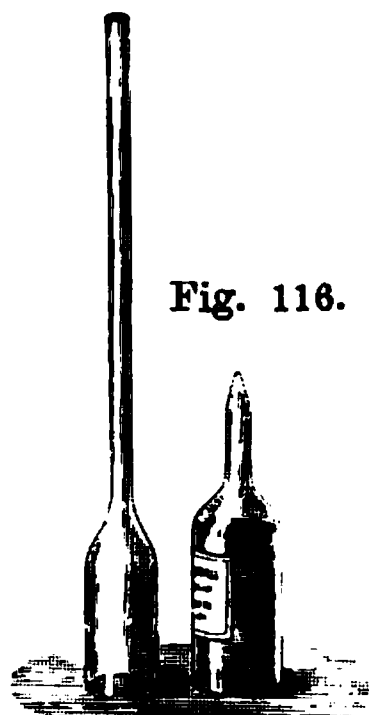
Fig. 113.



*Einschmelzröhren  
mit angesetztm dünnerem  
Rohr.*



Fig. 116.



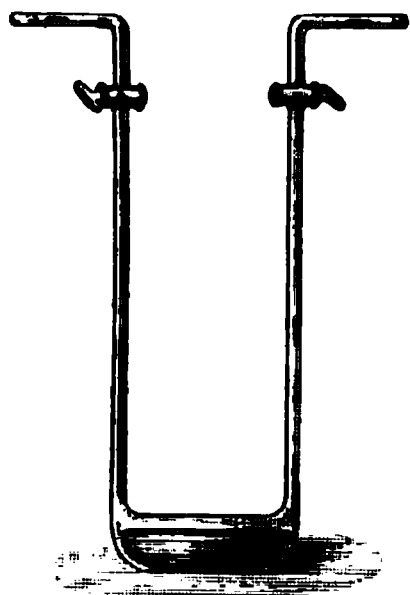
*Einschmelzflaschen für  
verflüssigte Gase oder niedrig  
siedende Flüssigkeiten.*

rohr in gut getrocknetem Zustande bis auf den Boden des gekühlten Gefäßes geleitet. Haben sich erst einige Tropfen niedergeschlagen, so daß das Einleitungsrohr in die Flüssigkeit eintaucht, so geht die weitere Verflüssigung meist sehr schnell von statten. Die gefüllten Röhren oder Flaschen kann man zuschmelzen (Fig. 114 und 116), falls die kritische Temperatur

des in Rede stehenden Gases oder Dampfes hoch genug liegt (S. 25) und daher bei dem nachträglichen Herausnehmen aus der Kältemischung keine zu großen Drucke auf die Gefäßwandung entstehen.

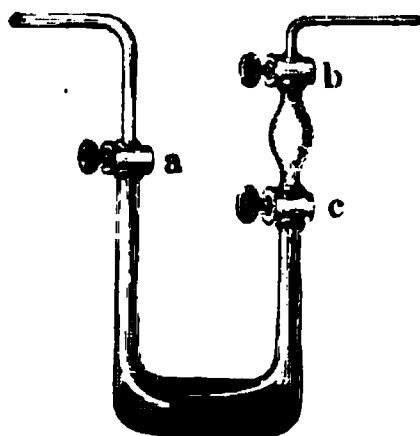
Sollen niedrigsiedende Flüssigkeiten nur kurze Zeit aufbewahrt werden, so experimentirt man sehr bequem mit der Hofmann'schen Vorlage (Figur 117 und 118), die bei geöffneten Hähnen

Fig. 117.



Hofmann'sche  
Vorlage.

Fig. 118.



*Hofmann'sche Vorlagen.*

durch Durchleiten des Gases oder Dampfes in der Kältemischung gefüllt werden. Die Hähne *b* und *c*, nach einander geöffnet (Figur 118), dienen zur bequemerer Regulirung des beim Herausnehmen aus der Kältemischung durch Verdunstung der Flüssigkeit erhaltenen Gasstromes.

Die Eigenschaften des Schwefeldioxydes erläuternde, wichtigere Experimente sind etwa folgende:

Experimente mit Schwefeldioxyd.

1. Brennende Körper erlöschen im Gase. 2. Das Gas wirkt bleichend. Man bringt rote Rosen in ein mit steifem Papier lose zugedektes Becherglas und leitet durch ein bis auf den Boden gehendes Glasrohr Schwefel-

dioxyd ein. Binnen kurzer Zeit werden die Rosen gebleicht. Bringt man sie darauf in angesäuertes Wasser, so gewinnen sie nach einiger Zeit unter dem Einflusse des Luftsauerstoffes ihre Färbung wieder (Unterschied der Bleichwirkung des reduzierenden Schwefeldioxyds von der Wirkung oxydierender Bleichmittel, welche Farben und Gerüche dauernd zerstören). 3. Das flüssige Schwefeldioxyd siedet bei Aufhebung des in zugeschmolzenen Röhren auf ihm lastenden Druckes. Man bricht die zugeschmolzene Spitze einer mit flüssigem Schwefeldioxyd gefüllten und vorher in einer Kältemischung abgekühlten Röhre ab, wobei dasselbe bei Zimmertemperatur in lebhaftes Sieden gerät. 4. Das Schwefeldioxyd wirkt als Reduktionsmittel. Man schüttet etwas vollkommen trockenes, ganz fein pulverisiertes Bleihyperoxyd in einen hohen, geräumigen, mit trockenem, reinem Schwefeldioxydgase ge-

Fig. 119.

#### *Schwefeltrioxyd aus Schwefeldioxyd und Sauerstoffgas.*

füllten Glaszylinder. Das Bleihyperoxyd wird augenblicklich weiß und hierauf glühend, indem sich schwefelsaures Blei bildet.

Die einfachste Methode, um im Laboratorium Schwefelsäureanhydrid darzustellen, besteht darin, daß man gutes, stark rauchendes Oleum (Nordhäuser Vitriolöl) in einer Retorte vorsichtig und ohne daß die Flüssigkeit ins Sieden kommt, erwärmt, und die Dämpfe des übergehenden Schwefelsäureanhydrids in einem an den sehr kurzen Hals der Retorte mittels Asbestsehnur gut angepaßten und mit einem Glasstöpsel luftdicht verschließbaren, natürlich vollkommen trockenen, von einer Kältemischung umgebenen Glasgefäße verdichtet.

Darstellung des Schwefelsäureanhydrids durch Destillation von Nordhäuser Vitriolöl.

Die Bildung des Schwefeltrioxyds durch Einwirkung von trockenem Schwefeldioxyd auf Sauerstoff unter Mitwirkung von Kontaksubstanzen läßt sich in folgender Weise zeigen. Man leitet durch eine mit platinirtem Asbest zum Teil gefüllte, starke Glasröhre (Figur 119) ein Gemenge von getrocknetem Schwefeldioxydgas und von Sauerstoffgas, während die Stelle der

Einwirkung von Platinschwamm auf Schwefeldioxyd- und Sauerstoffgas.

Röhre, wo der platinirte Asbest liegt, mäßig erwärmt wird. An die Glasröhre ist eine gekühlte Vorlage angelegt, in welcher sich das gebildete Schwefelsäureanhydrid verdichtet. Dieses Experiment liefert ein schönes Beispiel der sogenannten katalytischen Wirkungen. Platinirten Asbest bereitet man sich, indem man ausgeglühten langfaserigen Asbest mit einer ziemlich konzentrirten Lösung von Platinchlorid durchtränkt und hierauf in eine ebenfalls konzentrirte Salmiaklösung einlegt. Man bringt nun den Asbest, auf dessen Fasern sich reichlich Ammonium-Platinchlorid absetzt, auf einen Glastrichter, läßt die eingesaugte Flüssigkeit völlig abtropfen, was man durch gelindes Pressen beschleunigt, und erhitzt dann allmählich bis zum Glühen. Es bleibt mit Platinschwamm reichlich durchsetzter Asbest zurück.

Darstellung der Schwefelsäure im Kleinen.

Auch die Bereitung der Kammersäure läßt sich in ihren einzelnen Phasen im Kleinen veranschaulichen, indem man in ein System von Glasballons, deren erster etwas rauchende Salpetersäure enthält, gleichzeitig Schwefeldioxyd, Luft und Wasserdampf eintreten läßt. Wenn es an Wasser fehlt, so bedecken sich die Wände der Ballons allmählich mit eisähnlichen, glänzenden, schuppigen oder nadelförmigen Krystallen: Bleikammerkrystalle (Nitrosulfonsäure, vergl. S. 248).

Zur Erläuterung der Eigenschaften der Schwefelsäure können folgende Versuche angestellt werden:

1. Zerstörende, verkohlende Wirkung der Schwefelsäure auf Holz und organische Stoffe überhaupt. 2. Erhitzung beim Vermischen mit Wasser. 3. Kontraktion eines Gemisches von Schwefelsäure und Wasser. Man mißt die beiden Mischbestandteile in graduirten Cylindern ab und mißt nach erfolgtem Abkühlen das Volumen des Gemisches.

## Schwefelwasserstoff, $H_2S$ .

*Synonyma:* Hydrothionsäure (veraltet); Hydrogène sulfuré (franz.); sulphuretted hydrogen (engl.); Сѣрнистый Водородъ (sjärnisti wodorod, russ.).

Molekulargewicht:  $H_2S = 33,83$ . Specifisches Gewicht (Wasserstoff = 1) 17,1; Dichte (Luft = 1) 1,19; Siedepunkt —  $61,8^\circ$ ; Schmelzpunkt —  $85^\circ$ . Prozentische Zusammensetzung: 94,08 Prozent Schwefel, 5,92 Prozent Wasserstoff; volumetrische Zusammensetzung: 100 ccm wiegen 0,1526 g und enthalten 100 ccm Wasserstoffgas und 0,1436 g Schwefel.

Vorkommen.

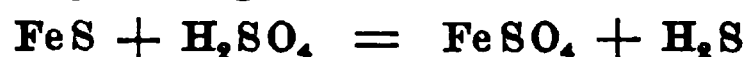
Der Schwefelwasserstoff findet sich in der Natur in Gasquellen (Aschersleben, Leopoldshall) sowie in Mineralwässern, die man Schwefelwässer oder Schwefelquellen nennt und von denen die wichtigsten die von Aachen, Eilsen, Nenndorf, Weilbach, Burtscheid in Deutschland, von Bagnères, Barèges, Eaux Bonnes, Abano, Harrowgate in Frankreich, Italien, England und von Tiflis im Kaukasus sind. Schwefelwasserstoff findet sich ferner überall da, wo schwefelhaltige organische Stoffe in Fäulnis übergehen, z. B. in Kloaken. Da das Gas sehr giftig ist, so erklärt es sich hieraus, warum Bergleute in Salzbergwerken und Arbeiter, welche Gruben zu entleeren haben, oft der Gefahr, von dem Gase getötet zu werden, ausgesetzt sind.

Bildung.

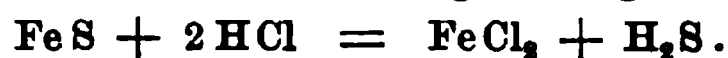
Schwefel und Wasserstoff vereinigen sich direkt, wenn man Schwefeldampf und Wasserstoffgas über glühende poröse Substanzen,

wie Bimsstein oder Kieselerde, leitet; außerdem entsteht Schwefelwasserstoff, wenn man Schwefeldampf und Wasserdampf in gleicher Weise behandelt, und wenn überhaupt Schwefel und Wasserstoff *in statu nascendi* zusammenkommen: so bei der Zersetzung der Schwefelmetalle durch Säuren, und wenn man Wasserstoffgas über erhitzte Schwefelmetalle leitet. Auch bei der Einwirkung der konzentrierten Schwefelsäure auf ein Gemenge von Wasser und Zink oder Aluminium wird Schwefelwasserstoff gebildet.

Die gewöhnlichste Methode, Schwefelwasserstoffgas darzustellen, besteht darin, eine Verbindung des Schwefels mit Eisen, das sogenannte Einfachschwefeleisen, durch verdünnte Schwefelsäure zu zersetzen. Der Vorgang wird durch die Formelgleichung: Darstellung.



ausgedrückt; als Produkt der Einwirkung erhalten wir ein Salz der Schwefelsäure: den sogenannten Eisenvitriol und Schwefelwasserstoffgas. Auch durch Behandlung von Schwefeleisen mit Chlorwasserstoffsäure erhält man Schwefelwasserstoffgas, und zwar nach der Formelgleichung:



Schwefeleisen enthält meist etwas metallisches Eisen, welches mit Schwefelsäure Wasserstoff entwickelt, der sich dem Schwefelwasserstoffe beimischt; auch mischt sich dem so erhaltenen Schwefelwasserstoffgas, wenn auch nur in sehr kleiner Menge, eine flüchtige Eisenverbindung bei (Kunz-Krause). Will man vollkommen reines Schwefelwasserstoffgas bereiten, so zersetzt man Schwefelbaryum im Kippschen Apparate (S. 91 und 275) mit reiner Salzsäure.

Schwefelwasserstoff ist ein farbloses, durchsichtiges Gas von höchst unangenehmem, stinkendem, jenem fauler Eier ähnlichem Geruche und herbem, widerlichem Geschmacke. Es ist nicht atembar und wirkt auf den tierischen Organismus, schon in geringerer Menge eingeatmet, als Gift. Es ist brennbar und verbrennt mit blauer Flamme zu Schwefeldioxyd und Wasser. Um Schwefelwasserstoffgas zu entzünden, genügt es, dasselbe mit einer glimmenden Kohle in Berührung zu bringen. Wird die Verbrennung des Gases in einem engen, hohen Cylinder vorgenommen, so setzt sich ein Teil des Schwefels, unter geeigneten Bedingungen auch sämtlicher Schwefel, unverbrannt an den Wandungen des Cylinders ab. Der Schwefelwasserstoff ist eine sogenannte Sulfosäure, d. h. eine Schwefelverbindung, welche mit gewissen andern Schwefelverbindungen einiger Metalle salzartige Verbindungen eingeht (siehe Sulfosalze); er rötet feuchtes Lackmuspapier. Wenn das Gas einem Drucke von 15 bis 16 Atmosphären ausgesetzt wird, so verdichtet es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur zu einer farblosen, sehr beweglichen, leichten Flüssigkeit von 0,9 Volumgewicht, welche bei einer Kälte von  $-85^\circ$  krystallinisch erstarrt, explosiv ist und bei Aufhebung des Druckes wieder Gasgestalt annimmt. Eigenschaften.

In Wasser ist es löslich, und zwar nimmt ersteres je nach der Temperatur 2 bis 3 Volumina des Gases auf. Die Lösung des Schwefel- Schwefelwasserstoffwasser.

wasserstoffgases in Wasser: das Schwefelwasserstoffwasser, besitzt den Geruch und Geschmack des Gases. Durch Einwirkung der atmosphärischen Luft wird es milchig, indem der Sauerstoff derselben sich mit dem Wasserstoffe zu Wasser vereinigt, und Schwefel in sehr fein verteiltem Zustande abgeschieden wird. Aus diesem Grunde muß man Schwefelwasserstoffwasser, um es unzersetzt zu erhalten, in sehr gut verschlossenen, völlig gefüllten Flaschen vor Licht geschützt aufbewahren. Durch Kochen kann man den ganzen Gasgehalt aus dem Schwefelwasserstoffwasser austreiben.

Zersetzun-  
gen des  
Schwefel-  
wasserstoffs.

Der Schwefelwasserstoff ist eine leicht zersetzbare Verbindung. Durch Glühhitze wird er teilweise in Wasser und Schwefel zersetzt. Chlor, Brom und Jod zersetzen ihn ebenfalls in sich abscheidenden Schwefel und in Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff. Sind Chlor, Brom und Jod im Überschusse vorhanden, so verbinden sich diese mit dem abgeschiedenen Schwefel. Mit rauchender Salpetersäure zusammengebracht, zersetzt sich das Gas unter Explosion, Abscheidung von Schwefel und Entweichen von salpetriger Säure. Auch durch Schwefeldioxyd wird es zersetzt, und zwar in sehr bemerkenswerter Weise, indem sich aus beiden Verbindungen der Schwefel abscheidet und Wasser entsteht:  $\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{S} = 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{S}$ . Dadurch wird Schwefeldioxyd zu einem sehr wirksamen Reinigungsmittel für durch Schwefelwasserstoff verdorbene Luft. Es genügt, in einem solchen Raume etwas Schwefel zu verbrennen.

Überläßt man ein Gemenge von Schwefelwasserstoffgas und Luft in einer großen Flasche, in Berührung mit etwas Baumwolle oder einem sonstigen porösen Körper, längere Zeit sich selbst, und zwar bei einer Temperatur von etwa  $+40^\circ$  bis  $50^\circ$ , so bildet sich Schwefelsäure. Diese Thatsache erklärt das Auftreten von Schwefelsäure und schwefelsauren Salzen an den Orten, wo sich in der Natur Schwefelwasserstoff entwickelt.

Verhalten  
des Schwe-  
felwasser-  
stoffs zu  
Metallen  
und Metall-  
oxyden.

Viele Metalle zersetzen das Schwefelwasserstoffgas ebenfalls, indem sie sich mit dem Schwefel desselben zu Schwefelmetallen vereinigen und den Wasserstoff in Freiheit setzen. Ist M ein beliebiges einwertiges Metall, so ist:  $2\text{M} + \text{H}_2\text{S} = \text{M}_2\text{S} + \text{H}_2$ . Silber, Blei und Kupfer werden in schwefelwasserstoffhaltiger Luft geschwärzt; sie laufen an, weil sie sich oberflächlich mit einer Schicht von Schwefelmetall überziehen.

Dieselbe Zersetzung erleiden auch die Auflösungen gewisser Metalloxyde, wenn sie mit Schwefelwasserstoffgas oder mit Schwefelwasserstoffwasser zusammengebracht werden. Der Sauerstoff der Metalloxyde verbindet sich mit dem Wasserstoffe des Wasserstoffsulfides zu Wasser, während der Schwefel des letzteren sich mit den Metallen zu Schwefelmetallen vereinigt. Nennen wir M ein beliebiges einwertiges Metall, so erfolgt die Zersetzung nach folgender Formelgleichung:



Da viele der durch die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf Metalloxyde gebildeten Schwefelmetalle in Wasser und auch in Säuren unauflöslich sind, so fallen sie sogleich in Gestalt von Niederschlägen aus den wässerigen und sauren Lösungen heraus, und da diese Niederschläge oft sehr charakteristisch gefärbt sind, so findet ebensowohl das Schwefelwasserstoffgas, als auch die Auflösung desselben in Wasser: das Schwefelwasserstoffwasser, in der analytischen Chemie eine ausgedehnte Anwendung zur Erkennung, sowie zur Scheidung der Metalloxyde. So wird Antimon dadurch orangerot, Blei schwarz, Zink weiss, Arsen gelb aus den Auflösungen niedergeschlagen. So kann man in einer Auflösung die geringsten vorhandenen Spuren von Bleioxyd durch die braune oder schwarze Färbung erkennen, welche die Lösung annimmt, wenn sie mit Schwefelwasserstoffwasser oder mit Schwefelwasserstoffgas versetzt wird, während umgekehrt mit Bleilösung getränkte Papierstreifen ein empfindliches Reagens auf Schwefelwasserstoff sind. Enthält die Luft, ein Gasgemenge oder eine Flüssigkeit, nur ein Minimum dieses Gases, so werden hineingebrachte Streifen solchen Papiere sogleich geschwärzt oder gebräunt.

Praktische  
Anwendung  
davon.

Säuert man Lösungen von Alkalipolysulfiden mit Salzsäure an, so fällt ein schweres gelbes Öl nieder, welches beim Aufbewahren freiwillig in Schwefelwasserstoff und Schwefel zerfällt und daher zur Darstellung flüssigen Schwefelwasserstoffs Verwendung finden kann. Auch bei der technischen Darstellung des Schwefels aus Leblancsodarückständen treten beim Ansäuern der Schwefellaugen mit Salzsäure mitunter solche gelben Öle auf, welche erst allmählich in festen Schwefel übergehen, der dann die Tropfenform noch beibehält. Die Zusammensetzung dieser Öle ist nicht mit Sicherheit bekannt; da sie imstande sind, freien Schwefel aufzulösen, bietet bei ihrer grossen Zersetzlichkeit die Reindarstellung erhebliche Schwierigkeiten. Es ist jedoch wahrscheinlich, dass verschiedene Wasserstoffpolysulfide existiren; sie riechen stechend, wirken reizend auf die Schleimhaut des Auges und besitzen stark reduzierende Eigenschaften. Die schwefelreichste dieser Verbindungen,  $H_2S_3$ , dürfte als eine Perthioschwefelsäure  $H_2SS_4$  aufzufassen sein.

Wasserstoff-  
persulfid.

Schwefelwasserstoff ist in ganz ausserordentlich hohem Grade giftig, und zwar gleichen die Wirkungen beim Einatmen des unverdünnten Gases den Erscheinungen des Blausäuretodes in ihrer Plötzlichkeit. Pflanzen sind nicht so empfindlich gegen Schwefelwasserstoff wie Menschen und Tiere, leiden aber auch unter dauernder Einwirkung selbst sehr verdünnten Schwefelwasserstoffs erheblich. Besonders verderblich ist der Schwefelwasserstoff selbst in grösster Verdünnung den Pflanzen dann, wenn sie mit eisenhaltiger Flugasche bestreut sind, wobei sich dann auf den Blättern Schwefeleisen und Eisenvitriol bildet, der ätzend wirkt.

Giftigkeit  
des Schwe-  
felwasser-  
stoffs.

### Chemische Technik und Experimente.

Zur bequemen Darstellung des Schwefelwasserstoffgases bedient man sich des Kippschen Apparates (vergl. S. 91), für grössere Mengen aber zweckmässig bleierner Entwickler (Cl. Winkler).

Die wichtigeren Eigenschaften des Schwefelwasserstoffgases können durch folgende Versuche erläutert werden:

Experi-  
mente mit  
Schwefel-  
wasserstoff.

1. Das Gas reagiert sauer, d. h. rötet befeuchtetes Lackmuspapier.
2. Es brennt unter Absatz von Schwefel. Man füllt einen ziemlich engen hohen Cylinder mit dem Gase und nähert demselben einen brennenden Span.
3. Es tötet Tiere. Man bringt einen Vogel in einen mit Schwefelwasserstoffgas gefüllten Cylinder.
4. Es zersetzt das Blut unter Misfärbung desselben. Man hängt eine mit Blut gefüllte Darmschlinge in einen Raum, in welchen Schwefelwasserstoffgas geleitet wird. Der Darm, durch welchen ursprünglich das Blut rötlich durchschimmert, nimmt allmählich eine schmutziggrüne Misfärbung an, und das Blut zeigt sich in einen graugrünen Brei verwandelt.
5. Es wird von rauchender Salpetersäure unter Explosion und Schwefelabsatz zersetzt. Um diesen Versuch anzustellen, bringt man in eine mit reinem (aus Schwefelantimon und Salzsäure bereiteten) Schwefelwasserstoffgas gefüllte, etwa 1 Liter fassende Flasche rasch etwas rauchende Salpetersäure und setzt sogleich wieder den Stopfen, jedoch nicht luftdicht, auf. Es erfolgt alsbald eine schwache Explosion unter Lichterscheinung, der

Fig. 120.

#### *Bildung farbiger Schwefelmetalle.*

Stopfen wird in die Höhe geworfen und es füllt sich die Flasche mit roten Dämpfen, während sich die Wandungen derselben mit gelbem Schwefel überzogen finden. Das Experiment ist gefahrlos, wenn man die Flasche nicht größer wie oben angegeben wählt und den Stopfen nicht luftdicht aufsetzt. 6. Um die Wirkung des Schwefelwasserstoffgases auf Metalle zu zeigen, genügt es, einen Silberblechstreifen in eine mit Schwefelwasserstoffgas gefüllte Flasche zu bringen. 7. Die Wirkung des Schwefelwasserstoffgases auf Lösungen von Metalloxyden läßt sich durch das in Figur 120 abgebildete Experiment veranschaulichen. Man leitet das (z. B. aus der Flasche A entwickelte) Schwefelwasserstoffgas durch die mit einander mittels Leitungsröhren verbundenen Cylinder B, C, D und E. B enthält eine Lösung von Bleizucker, C eine Lösung von Antimonoxyd (Brechweinstein), D eine salzsaure Lösung von arseniger Säure und E eine neutrale Lösung von Zinkacetat oder Zinkvitriol. In B entsteht ein schwarzer, in C ein orangefarbener, in D ein gelber, in E ein weißer Niederschlag, indem sich in B Schwefelblei, in C Schwefelantimon, in D Schwefelarsen und in E Schwefelzink bildet. 8. Um die Empfindlichkeit der Bleilösungen gegen Schwefelwasserstoff zu zeigen, hält man einen mit Bleiacetatlösung getränkten Papier-



streifen in einiger Entfernung über die Mündung einer Schwefelwasserstoffgas enthaltenden Flasche. Er wird sogleich geschwärzt.

Um die Bildung des Schwefelwasserstoffs durch Einwirkung von Wasserstoff auf Schwefelmetalle zu zeigen, leitet man (Figur 121) aus *A* ent-

Fig. 121.

*Schwefelwasserstoff aus Schwefelantimon mit Wasserstoff.*

wickeltes und in *a* getrocknetes Wasserstoffgas durch die Kugelhöhre *b*, in welcher sich etwas Schwefelantimon befindet. Die Kugelhöhre ist mit einer Leitungsröhre verbunden, welche das Gas in den Cylinder *B* führt, der eine Bleilösung enthält. So lange das Schwefelantimon in der Kugelhöhre nicht

Fig. 122.

*Schwefel aus Schwefelwasserstoff mit Schwefeldioxyd.*

erwärmt wird, erleidet die Bleilösung durch das eintretende Gas keine Veränderung. Erhitzt man aber die Kugelhöhre, so bildet sich Schwefelwasserstoff, metallisches Antimon scheidet sich in der Kugelhöhre ab, und die Bleilösung wird schwarz gefärbt.

Die Wechselzersetzung von Schwefeldioxyd und Schwefelwasserstoff zeigt folgender Versuch:

Man leitet in den Ballon *A* (Fig. 122, a. v. S.) zuerst Schwefelwasserstoffgas, welches man aus dem Apparate *C* in mäßigem Strome durch die seitliche Tubulatur in den Ballon treten läßt, sodann aus Quecksilber und Schwefelsäure in *B* entwickeltes Schwefeldioxydgas; die überschüssigen Gase leitet man durch die Ableitungsröhre *D* in einen Abzugskanal. Sehr bald beginnt die Reaktion, und in kurzer Zeit ist die innere Wandung des Ballons mit dichtem, intensiv gelbem Schwefel überkleidet.

Darstellung  
des Wasser-  
stoffpersul-  
fids.

Um Wasserstoffpersulfid darzustellen, kocht man 1 Teil Kalk und 1 Teil Schwefel mit 16 Teilen Wasser und gießt die filtrirte Lösung auf

Fig. 123.

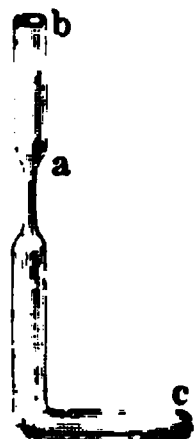


Fig. 124.



einmal in die Hälfte ihres Volumens eines Gemisches aus 2 Teilen rauchender Salzsäure und 1 Teil Wasser; nach einer andern Vorschrift schmilzt man 2 Teile kohlensaures Kalium und 1 Teil Schwefel zusammen, löst die erhaltene Schwefelleber in Wasser, kocht die Lösung mit Schwefel, filtrirt und gießt das Filtrat in dünnem Strahle in ein lauwarmes Gemisch von gleichen Teilen Salzsäure und Wasser. — Die milchige Flüssigkeit schüttet man in

einen großen verkorkten Trichter, in dessen Schnabel sich das Wasserstoffpersulfid ansammelt. Man lüftet hierauf vorsichtig den Kork und läßt dasselbe abfließen.

Darstellung  
von flüssi-  
gem Schwe-  
felwasser-  
stoff aus  
Wasserstoff-  
persulfid.

Will man mittels des Wasserstoffpersulfids flüssigen Schwefelwasserstoff darstellen, so läßt man ersteren aus dem trichterförmigen Ende *ab* auf den Boden eines starken Glasrohres *bc* fließen, welches in der Figur 123 versinnlichten Weise vor der Lampe ausgezogen ist. Man schmilzt hierauf bei *a* ab und überläßt das Ganze mehrere Wochen sich selbst. Allmählich setzt sich Schwefel in durchsichtigen Krystallen ab und es entwickelt sich Schwefelwasserstoffgas, welches durch seinen eigenen Druck zusammengepreßt und flüssig wird. Um es vom abgesetzten Schwefel zu trennen, taucht man den Schenkel *bc* (Figur 124) in eine Kältemischung, wodurch das liquide Wasserstoffsulfid überdestillirt und sich in *c* sammelt. Bricht man nun die Spitze der Röhre bei *c* ab, so wird es unter Explosion wieder gasförmig.

### *Erkennung und Bestimmung des Schwefels und der Schwefelverbindungen.*

Schwefelsäure und ihre Salze erkennt man daran, daß aus ihren Lösungen auf Zusatz von Baryumsalzen das in Wasser und in verdünnten Mineralsäuren unlösliche Baryumsulfat ausfällt, welches gegläht und gewogen werden kann. Beim Schmelzen im Silbertiegel mit reinem Ätznatron und Salpeter gehen sämtliche Verbindungen des Schwefels in Sulfate über und können dann ebenso erkannt und bestimmt werden, wie die Schwefelsäure. Schweflige Säure erkennt man an der Wirkung auf Chlorsäure bei Gegenwart von Indigolösung (vergl. unten bei Chlor), und bestimmt sie durch Eingießen in überschüssige Jodlösung und Zurücktitriren des restirenden Jods mit Thiosulfat. Schwefelwasserstoff erkennt man in kleinsten Mengen durch die Bildung von Methylenblau beim Zusammenbringen mit einer Spur p-Amidodimethylanilin und Eisenchlorid in verdünnt salzsaurer Lösung (Prüfung von Trinkwasser auf Schwefelwasserstoff). Zu seiner Bestimmung destil-

Methylen-  
blaureak-  
tion.

lirt man ihn nach dem Ansäuern ab, fängt ihn in Wasserstoffsuperoxyd auf und ermittelt die Menge der hier gebildeten Schwefelsäure.

### Verbindungen des Schwefels mit Stickstoff.

Einen Schwefelstickstoff oder ein Nitrid des Schwefels der Formel  $N_4S_4$  erhält man durch Einwirkung von Ammoniakgas auf Schwefeldichlorid (siehe bei Chlor) in 12prozentiger Benzollösung; der dicke Niederschlag wird getrocknet, mit Wasser ausgewaschen und aus Tetrachlorkohlenstoff oder aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt. Das Stickstofftetrasulfid krystallisirt in orangeroten Nadeln, schmilzt bei  $178^\circ$  und verpufft bei stärkerem Erhitzen. Da es auch durch Stofs sehr leicht explodirt, bewahrt man es am besten in Pappschachteln auf. Das Molekulargewicht  $N_4S_4 = 183,04$  wird sowohl durch Gefrierpunktserniedrigung als auch durch die Siedepunktserhöhung der Lösungen erhärtet. In chemischer Hinsicht hat dieser Schwefelstickstoff einige Ähnlichkeit mit den Diazoverbindungen.

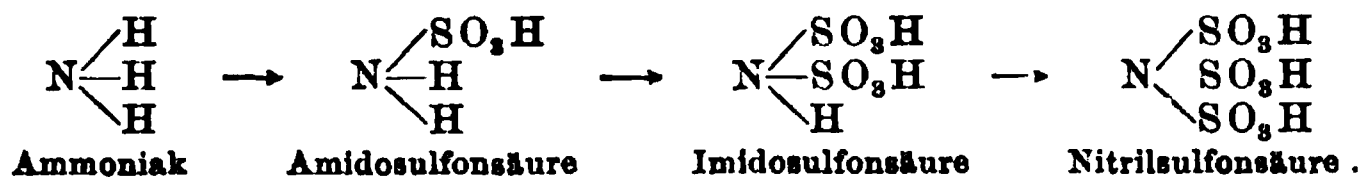
Stickstoff-  
tetrasulfid.

Bei der Zersetzung des Stickstofftetrasulfids bildet sich Stickstoffpentasulfid,  $N_2S_5 = 187,1$ , ein überaus schwefelreicher Körper (85,11 Prozent S). Zur Darstellung des Pentasulfids erhitzt man Stickstofftetrasulfid, in Schwefelkohlenstoff gelöst, im geschlossenen Rohre auf  $100^\circ$  und trennt das beim Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffs hinterbleibende rote Öl von dem abgeschiedenen Schwefel durch Aufnehmen mit Äther. Das Stickstoffpentasulfid bildet eine tiefrote, in dünnen Schichten durchsichtige Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1,901 bei  $18^\circ$ , benetzt Glas nicht, ist ziemlich leicht beweglich und ist nur unter teilweiser Zersetzung flüchtig. Die in der Kältemischung entstehenden jodähnlichen Krystalle schmelzen bei  $+10^\circ$  bis  $+11^\circ$ . Der Geruch erinnert an den des Jods, ist jedoch mehr süßlich; es greift die Schleimhäute ziemlich stark an; auf die Zunge gebracht, löst es anfangs keine Geschmacksempfindung aus, doch stellt sich bald heftiges Brennen ein. Der Körper ist in Wasser unlöslich, in den meisten organischen Lösungsmitteln aber löslich; Schwefelkohlenstoff nimmt je nach der Temperatur 8 bis 12 Prozent, Äther 2 bis 3 Prozent auf. In reinem Zustande ist der Körper leicht zersetzlich (in Schwefel und  $N_4S_4$ ), in Lösung kann er aber, vor Licht geschützt, Monate lang unversehrt aufbewahrt werden. Versetzt man die alkoholische Lösung mit sehr wenig alkoholischem Kali oder Natron, so färbt die Flüssigkeit sich augenblicklich intensiv violettrot, indem sich ein unbeständiges Alkalisulfonitrat bildet.

Stickstoff-  
pentasulfid.

Werden die Wasserstoffatome des Ammoniaks der Reihe nach durch den Schwefelsäurerest  $-SO_3H$  ersetzt, so erhalten wir die Amidosulfonsäure, die Imidosulfonsäure und die Nitrilsulfonsäure:

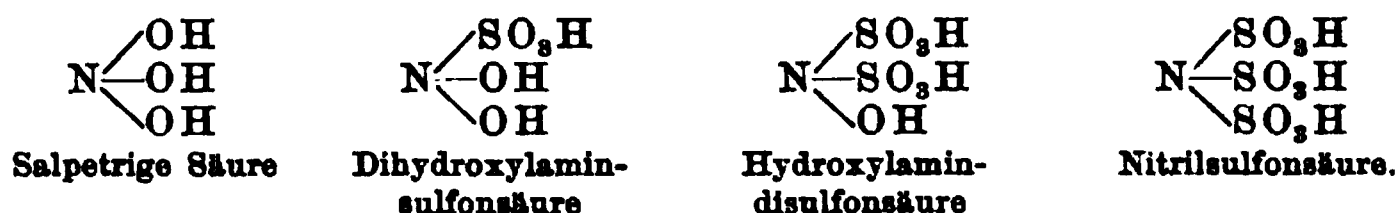
Sulfon-  
säuren des  
Ammo-  
niaks.



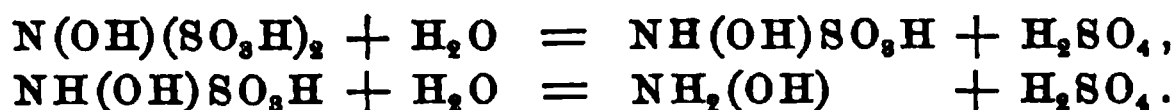
Die Amidosulfonsäure entsteht aus Schwefeltrioxyd durch Addition von Ammoniakgas, läßt sich aber viel bequemer erhalten, wenn man eine konzentrierte Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat mit Schwefeldioxyd sättigt, wobei direkt freie Amidosulfonsäure auskrystallisiert. Sie bildet farblose, rhombische, in Wasser schwer lösliche Prismen. Die beiden andern genannten Säuren sind im freien Zustande sehr unbeständig, da sie mit Wasser in Amidosulfonsäure und Schwefelsäure zerfallen. Die Imidosulfonsäure entsteht als Ammoniaksalz, wenn man Ammoniakgas mit Chlorsulfonsäure  $\text{Cl-SO}_3\text{H}$  sulfurirt; die Nitrilsulfonsäure ist das Endprodukt der Einwirkung von schwefliger Säure auf salpetrige Säure.

Oxysulfonsäuren des Stickstoffs.

Denken wir uns nämlich die salpetrige Säure in ihrer wasserhaltigen Form als Trihydroxylverbindung des dreiwertigen Stickstoffs, so kann sie offenbar mit drei Molekülen schwefliger Säure,  $\text{H-SO}_3\text{H}$ , unter Wasserabspaltung so reagiren, daß Schwefel mit Stickstoff in direkte Bindung tritt. Das Endprodukt dieser Reaktion ist die Trisulfonsäure des Stickstoffs, welche eben als Nitrilsulfonsäure bezeichnet wird. Als Zwischenprodukte treten Oxysulfonsäuren des Stickstoffs auf:



Die Hydroxylamindisulfonsäure geht durch Einwirkung von verdünnten Mineralsäuren zuerst in Hydroxylaminmonosulfosäure, dann in Hydroxylamin (S. 207) über:



Diese Reaktionen benutzt man zur Darstellung von Hydroxylaminsulfat (vergl. bei Alkalien). Man läßt eine konzentrierte Natriumnitritlösung auf Natriumdisulfit einwirken und zersetzt die entstandenen hydroxylaminsulfonsauren Salze durch Erhitzen mit Wasser auf  $130^\circ$  in geschlossenen Gefäßen (Autoklaven). Auch noch sauerstoffreichere Sulfonsäuren! des Stickstoffs, Nitrososulfonsäuren und Nitrosulfonsäuren sind bekannt (vergl. S. 248).

Amide der Schwefelsäure.

Die Amidosulfonsäure  $\text{H}_2\text{N-SO}_3\text{H}$  läßt sich auch auffassen als eine Schwefelsäure, in welcher eines der beiden Hydroxyle durch Amid, den einwertigen Rest  $-\text{NH}_2$ , ersetzt ist. Ersetzt man beide Hydroxyle der Schwefelsäure durch Amid, so erhält man das Sulfamid  $\text{SO}_2(\text{NH}_2)_2$ . Sulfamid bildet groÙe, farblose, in Wasser sehr leicht lösliche Krystalle, schmilzt bei  $81^\circ$ , besitzt schwach saure Eigenschaften und wird durch Alkalien in Salze der Amidosulfonsäure umgewandelt, indem sich Ammoniak abspaltet. Ersetzt man beide Hydroxyle der Schwefelsäure durch ein Imid  $=\text{NH}$ , so erhält man das Sulfimid  $\text{SO}_2=\text{NH}$ , welches durch seine in Wasser schwer lösliche, in langen Nadeln krystallisierende Silberverbindung  $\text{SO}_2\text{NAg}$  ausgezeichnet ist. Sulfamid und Sulfimid bilden sich beide neben einander, wenn Ammoniak auf das Chlorid der Schwefelsäure (Sulfurylchlorid) einwirkt.

## Selen.

Zeichen Se. Atomgewicht 78,58. Spezifisches Gewicht 4,8. Schmelzpunkt  $217^\circ$ , Siedepunkt  $680^\circ$ .

Vorkommen.

Das Selen (vom griechischen  $\sigma\epsilon\lambda\eta\nu\eta$ , *selene*, der Mond) kommt zwar recht verbreitet, aber doch nirgends in reichlichen Mengen vor; es gehört daher zu den selteneren Elementen. Es findet sich vorzüg-

lich in Verbindung mit einigen Metallen, besonders mit Blei als Selenblei; mit Kupfer und Silber als Eukairit und Berzelianit; im Crookesit mit Thallium; ferner in sehr geringer Menge im Schwefel der liparischen Insel Volcano und in gewissen Schwefelkiesen, woher sich auch das gelegentliche Vorkommen des Selens in der Schwefelsäure erklärt; Berzelius entdeckte es 1817 in einem Gripsholmer Kammerschlamm.

Zur Darstellung des Selens geht man meist von dem in den Blei-Darstellung.kammern der Schwefelsäurefabriken sich absetzenden Schlamm aus. Enthalten nämlich die zur Fabrikation von Schwefelsäure verwendeten Kiese Selen, so sammelt sich dieses in dem Kammerschlamm an. Man wäscht solchen Schlamm aus und behandelt ihn auf dem Wasserbade mit konzentrierter Cyankaliumlösung, bis er seine rötliche Farbe verloren hat. Aus dem Filtrat fällt auf Zusatz von Salzsäure das Selen in kirschroten Flocken. Zur Reinigung oxydirt man es mit Salpetersäure, sublimirt das beim Verdampfen hinterbleibende Selendioxyd und reduziert es durch wässrige schweflige Säure. Man filtrirt das flockige rote Selen ab und erhitzt es einige Zeit auf 100°, wobei es plötzlich unter spontaner Erhitzung (die Temperatur steigt bei nicht zu kleinen Mengen bis zum Schmelzen) in bläulichgraues, krystallinisches Selen übergeht.

Das Selen kommt, wie der Schwefel, in verschiedenen Modifikationen vor, welche sich in ihrem Aussehen und in ihren physikalischen Eigenschaften von einander unterscheiden. Das bläulichgraue, krystallinische Selen, dessen Darstellung wir oben beschrieben haben, hat eine grobkörnig-krystallinische Struktur und gleicht im Aussehen einem Halbmetalle. Es krystallisirt hexagonal rhomboedrisch und leitet die Elektrizität, und zwar im Lichte außerordentlich viel besser, als im Dunkeln. Bringt man ein in einen Stromkreis eingeschaltetes Stück Selen in das direkte Sonnenlicht, so vergrößert sich sein Leitungsvermögen sofort auf das Zehnfache; beim Aufhören der Belichtung wird der Widerstand sehr rasch wieder der ursprüngliche. Das spezifische Gewicht dieses Selens, welches man wegen seiner (wenngleich bedingten) Leitfähigkeit und wegen seiner Unlöslichkeit in den für Schwefel und andere Metalloide üblichen Lösungsmitteln als „metallisches Selen“ bezeichnet, ist 4,8, sein Schmelzpunkt 217°. Bei 680° siedet das Selen und bildet einen dunkelgelben Dampf, welcher in der Nähe des Siedepunktes sehr schwer ist, beim weiteren Erhitzen sich stark ausdehnt und von 900 bis 1800° der Formel  $\text{Se}_2$  entspricht. Dieser Dampf enthält also je zwei, bei niedriger Temperatur sogar noch mehr Selenatome zu einem größeren Moleküle vereinigt; beim raschen Abkühlen geht er denn auch nicht in „metallisches Selen“ über, sondern bildet eine amorphe Modifikation von niedrigerem, spezifischem Gewichte, welche, ebenso wie die roten Selenflocken, in Schwefelkohlenstoff löslich ist, und sich daraus in kleinen dunkelroten Krystallen abscheidet, die mit monoklinem Schwefel isomorph sind und ein spezifisches Gewicht 4,5 zeigen. Das amorphe und das monokline Selen leiten den elektrischen Strom nicht.

## Verbindungen des Selen mit Sauerstoff und Wasserstoff.

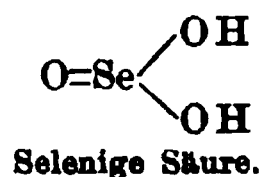
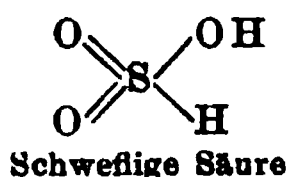
In seinen Verbindungen zeigt das Selen ebenso wie im freien Zustande eine außerordentliche Ähnlichkeit mit dem Schwefel: man kennt das dem Schwefeldioxyd entsprechende Selendioxyd  $\text{SeO}_2$ , die der schwefligen Säure entsprechende selenige Säure  $\text{H}_2\text{SeO}_3$ , die der Schwefelsäure analoge Selensäure  $\text{H}_2\text{SeO}_4$  und den dem Schwefelwasserstoff äußerst ähnlichen Selenwasserstoff  $\text{H}_2\text{Se}$ . Alle diese Verbindungen haben mit den entsprechenden Schwefelverbindungen so außerordentlich viel Gemeinsames, daß wir im Folgenden nur ganz kurz diejenigen Eigenschaften hervorzuheben brauchen, durch die sie sich von den Schwefelverbindungen unterscheiden.

Selen-  
dioxyd.

Das Selendioxyd,  $\text{SeO}_2 = 110,38$ , enthält 71,20 Prozent Selen und 28,80 Prozent Sauerstoff; man gewinnt es durch Verbrennen von Selen im Sauerstoffgase oder durch Oxydation von Selen mit Salpetersäure. Leitet man Sauerstoff, der durch ein gut wirkendes Trockenmittel, z. B. durch ein mit Bimsstein und Schwefelsäure gefülltes U-Rohr von Wasserdampf befreit ist, über erhitztes Selen, so entzündet sich dieses schnell und verbrennt mit blaugrüner Flamme. Das Selendioxyd ist nicht, wie das Schwefeldioxyd, bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, sondern bildet weißse, glänzende, vierseitige Nadeln, welche sich bei unserem Versuche in den kälteren Teilen des Rohres absetzen. Bei etwa  $300^\circ$  verflüchtigt sich das Selendioxyd, ohne vorher zu schmelzen, und bildet einen grüngelben Dampf.

Selenige  
Säure.

Das Selendioxyd verhält sich gegen Wasser ganz anders als das Schwefeldioxyd. Während dieses unter Addition von Wasserstoff und Hydroxyl in eine Verbindung des sechswertigen Schwefels übergeht, bleibt das Selen unter gleichen Umständen vierwertig:



Entsprechend dieser verschiedenen Konstitution ist auch das Verhalten der selenigen Säure ein anderes, wie das der schwefligen Säure. Sie ist viel beständiger als diese und läßt sich in großen, salpeterähnlichen Krystallen erhalten, welche stark sauer schmecken und erst beim Erhitzen in Wasser und Dioxyd zerfallen. Entsprechend ihrer Formel  $\text{H}_2\text{SeO}_3 = 128,18$  enthält die selenige Säure 61,31 Prozent Selen, 37,13 Prozent Sauerstoff und 1,56 Prozent Wasserstoff. Die selenige Säure ist schwerer oxydirbar und leichter reduzirbar als die schweflige Säure; während wässrige, schweflige Säure sich an der Luft oxydirt, reduzirt sich unter gleichen Verhältnissen wässrige selenige Säure unter Trübung und Abscheidung von rotem Selen. Diese Reduktion wird durch Staubteilchen eingeleitet und durch das Sonnenlicht begünstigt.

Selensäure.

Durch sehr energische Oxydationsmittel wird Selen oder Selendioxyd zu Selensäure oxydirt. Man stellt diese dar durch Behand-

lung von in Wasser verteiltem, selenigsaurem Silber mit Brom. Die Selensäure,  $\text{H}_2\text{SeO}_4 = 144,08$ , enthält 54,54 Prozent Selen, 44,07 Prozent Sauerstoff und 1,39 Prozent Wasserstoff. Sie gleicht der Schwefelsäure außerordentlich, unterscheidet sich aber von ihr durch das höhere spezifische Gewicht 2,7.

Erhitztes Selen verbindet sich direkt mit Wasserstoffgas zu Selenwasserstoffgas  $\text{H}_2\text{Se}$ . Auch durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf Selenisen kann man Schwefelwasserstoffgas darstellen, welches auf die Schleimhäute der Nase und der Augen noch heftiger einwirkt, als Schwefelwasserstoff, und diesen an Giftigkeit noch zu übertreffen scheint. Der Siedepunkt des Selenwasserstoffs liegt bei  $-41^\circ$ , der Schmelzpunkt bei  $-68^\circ$ . In Wasser ist das Gas noch leichter löslich, als Schwefelwasserstoff; das Selenwasserstoffwasser rötet blaues Lackmuspapier, läßt an der Luft rotes Selen fallen und giebt mit Metallsalzen gefärbte Niederschläge. Selenwasserstoff.

Schwefelwasserstoff fällt aus wässerigen Lösungen von seleniger Säure Selendisulfid  $\text{SeS}_2$  in citronengelben Krystallflittern, Selenwasserstoff aus wässriger schwefeliger Säure gelbes Schwefeldiselenid  $\text{SSe}_2$ . Selensulfid.

Man erkennt die Selenverbindungen an dem eigentümlichen Rettigeruche, welchen sie beim Erhitzen entwickeln, und an der Leichtigkeit, mit der ihre Lösungen unter reduzierenden Einflüssen, z. B. mit wässriger, schwefeliger Säure, sehr voluminöses, rotes, amorphes Selen fallen lassen, welches beim Kochen der Lösung außerordentlich zusammenswindet, dicht und schwarz wird, sich in konzentrierter, rauchender Schwefelsäure mit grüner Farbe auflöst und beim Verdünnen mit Wasser aus dieser Lösung wieder ausfällt. Erkennung und Bestimmung.

#### IV. Gruppe:

### Halogene.

#### Chlor.

*Synonyma: Dephlogistisirte Salzsäure; oxydirte Salzsäure; Muriumoxyd; Chlore (franz.); Chlorine (engl.); Хлоръ (chlor, russ.).*

Zeichen Cl. Atomgewicht  $\text{Cl} = 35,18$ . Molekulargewicht  $\text{Cl}_2 = 70,36$ ; bei Weißglut niedriger. Siedepunkt  $-33,6^\circ$ ; Schmelzpunkt  $-102^\circ$ . Spezifisches Gewicht des flüssigen Chlors (bei  $0^\circ$ ) 1,47. Gasdichte (Luft = 1) 2,49. Absolutes Gewicht des Chlorgases: 100 ccm wiegen unter Normalbedingungen 0,322 g. Meist einwertig, fünfwertig oder siebenwertig.

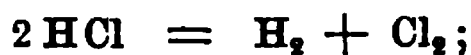
Chlor kommt nur in gebundenem Zustande in der Natur vor; an Silber, Blei, Kupfer, Magnesium und Kalium, sowie namentlich an Natrium gebunden im Hornsilber, Hornblei, Atacamit, Carnallit, Sylvin und Steinsalz. Kleinere Mengen von Chlor sind im Apatit und manchen andern verbreiteten Gesteinen enthalten. Infolge der Leichtlöslichkeit der meisten Chloride wird das Chlor der verwitternden Gesteine durch die atmosphärischen Niederschläge ständig dem Grundwasser und schließlich dem Meere zugeführt. Chlor ist daher in allen Solen Vorkommen.



und Salzwässern in reichlicher Menge in gebundenem Zustande vorhanden, bildet auch einen wesentlichen Bestandteil des Oceans, in dessen Zusammensetzung es mit mehr als 2 Prozent eingeht (S. 52). Im Meerwasser ist das Chlor grösstenteils an Natrium gebunden, in den noch viel chlorreicheren Seen der Salzsteppen auch an Magnesium, Calcium, Kalium. Meeresluft enthält nach Gautier im Kubikmeter 22 mg Chlornatrium.

Bildung.

Chlor bildet sich bei der elektrolytischen Zerlegung wässeriger Salzsäure:



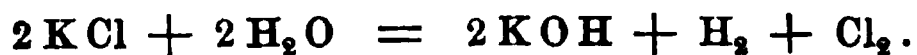
während der Wasserstoff stromabwärts zur Kathode geht (S. 106), wandern die Chloratome dem elektrischen Strome entgegen zur Anode, wo sie sich zu Chlorgas polymerisiren. Ebenso liefern sämtliche Chloride bei der elektrolytischen Zersetzung Chlorgas, welches sich an der Anode entwickelt. Ferner bildet sich Chlor bei der Oxydation der Salzsäure und bei der Reduktion der Chlorsäure und der unterchlorigen Säure.

Darstellung.

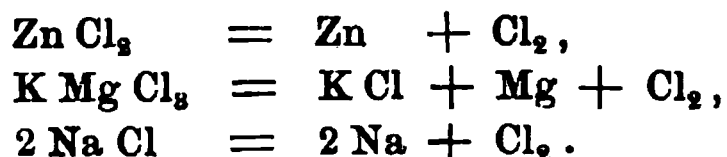
Die Darstellung des Chlorgases im Grossen hat in den letzten 10 Jahren eine vollkommen andere Gestalt angenommen. Früher ging man von der Salzsäure aus, welche bei dem älteren Verfahren der Sodafabrikation nach Leblanc (siehe bei Natrium) als zunächst nutzloses Nebenprodukt gewonnen wurde und oxydirte sie mit Braunstein (Mangansuperoxyd), wobei, wie aus der Gleichung



ersichtlich ist, nur die Hälfte des Chlors der Salzsäure nutzbar gemacht wurde. Jetzt wird das Chlorgas im Grossen fast nur noch elektrolytisch gewonnen, und zwar hauptsächlich durch Elektrolyse von Chlorkalium in wässeriger Lösung, wobei an der Kathode Kalilauge und Wasserstoff gewonnen wird:



Außerdem tritt das Chlor bei der elektrolytischen Darstellung des Zinks aus Chlorzink, des Magnesiums aus Carnallit und des Natriums aus (künstlich verunreinigtem) Chlornatrium als nutzbares Nebenprodukt auf:

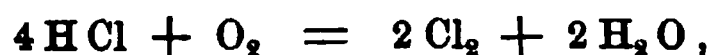


Im Laboratorium stellt man Chlorgas zweckmässig durch die Umsetzung von Chlorkalk mit Salzsäure her:

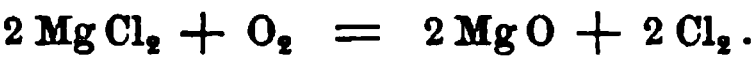


Diese Methode ist besonders bequem, weil die Reaktion bei gewöhnlicher Temperatur verläuft und im Kipp'schen Apparate (S. 91) sehr leicht regulirbar ist. Auch die Oxydation von konzentrierter Salzsäure mit Kalium- oder Natriumdichromat liefert einen gleichmässigen Strom von Chlorgas; indessen ist hier gelindes Erwärmen der Mischung erforderlich.

Wie sich die technische Darstellung des Chlors in Zukunft gestalten wird, läßt sich noch nicht übersehen. Man hat zahlreiche Versuche angestellt, um Salzsäuregas durch den Sauerstoff der Luft in Chlor überzuführen:



wobei man als Sauerstoffüberträger, ähnlich wie beim Bleikammerprozefs (S. 248), Salpetersäure oder auch erhitzte poröse Steine anwandte, welche zweckmäfsig mit Kupfervitriol getränkt waren (Deaconprozefs). Andere Verfahren gehen von den beim Ammoniaksodaprozefs (vergl. bei Natrium) auftretenden, bislang unverwertbaren Chloridlaugen aus, oder von der im wesentlichen aus einer konzentrirten Chlormagnesiumlösung bestehenden Endlange der Karnallit verarbeitenden Chlorkaliumfabriken (vergl. bei Kalium); Chlormagnesium giebt nämlich bei hoher Temperatur beim Überleiten von Luft freies Chlor:



Da das Chlormagnesium nicht im wasserfreien Zustande angewandt werden kann, erhält man dabei immer ein Gemisch von Chlor und Chlorwasserstoff. Die letzteren Verfahren sind gegenwärtig durch die elektrolytischen etwas in den Hintergrund gedrängt worden, da sie in ihrer bisherigen Ausführungsart zu viel Heizmaterial beanspruchen.

Das Chlor ist ein schweres Gas (2½mal schwerer als Luft), welches sich durch sehr charakteristische Eigenschaften auszeichnet. Es ist nicht, wie die bis jetzt abgehandelten elementaren Gase: Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff, farblos und geruchlos, sondern besitzt eine grünlichgelbe Farbe und einen durchdringenden, erstickenden Geruch. Es übt auf die Respirationsorgane eine sehr heftige Wirkung aus, verursacht beim Einatmen Hustenreiz, Atemnot und Cyanose; häufig hinterbleibt für einige Zeit Stimmlosigkeit, wenn auch die andern Symptome nach dem Verlassen der Chloratmosphäre schnell nachlassen. Chlor wirkt also nur durch seine ätzenden Eigenschaften schädlich; Vergiftungen, wie sie durch die Oxyde des Stickstoffs oder durch Schwefelwasserstoff hervorgerufen werden, treten durch Chlor nicht ein.

Das Chlorgas läfst sich bei 0° unter einem Drucke von sechs Atmosphären verdichten. Es siedet bei — 33,6° und erstarrt bei — 102°. Seine kritische Temperatur liegt sehr hoch, bei + 146°; bei gewöhnlicher Temperatur ist also das luftförmige Chlor streng genommen kein Gas, sondern ein Dampf. Der Druck, den das flüssige Chlor bei verschiedenen Temperaturen ausübt, ergiebt sich aus nachstehender Tabelle.

Temperatur	Druck (Atmosphären)	Temperatur	Druck (Atmosphären)
— 33,6°	1,00	+ 40°	11,50
— 30°	1,20	+ 50°	14,70
— 20°	1,84	+ 60°	18,60
— 10°	2,63	+ 70°	23,00
± 0°	3,66	+ 80°	28,40
+ 10°	4,95	+ 100°	41,70
+ 20°	6,62	+ 120°	60,40
+ 30°	8,75	+ 146°	93,50

Diese Zahlen sind von einiger Wichtigkeit für die praktische Behandlung des flüssigen Chlors, welches in Stahlflaschen in den Handel

kommt, der Ausdehnungskoeffizient des flüssigen Chlors ist außerordentlich groß; bei  $-80^{\circ}$  hat es das spezifische Gewicht 1,66, bei  $+80^{\circ}$  1,20. Das flüssige Chlor ist nicht grüngelb, wie das Gas, sondern rein gelb mit einem Stich ins Orange.

Chlorwasser.

In Wasser ist das Chlorgas in nicht unbedeutender Menge löslich. Bei einer Temperatur von  $8^{\circ}$  nimmt 1 Volum Wasser nahezu 3 Volume Chlorgas auf. Die Lösung des Chlorgases in Wasser führt den Namen Chlorwasser (*Aqua chlorata*) und besitzt Geruch und Geschmack des gasförmigen Chlors. Die Löslichkeit des Chlorgases in Wasser nimmt mit der Erhöhung der Temperatur ab. Wird Chlorwasser bis zu  $0^{\circ}$  abgekühlt, oder leitet man in Wasser von einer Temperatur unter  $+8^{\circ}$  Chlorgas ein, so bildet sich ein krystallinischer Körper: eine Verbindung des Chlors mit Wasser, ein sogenanntes Hydrat desselben: Chlorhydrat, welches nach der Formel  $\text{Cl} + 5\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{Cl}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$  zusammengesetzt ist und sich bei gewöhnlicher Temperatur wieder in Chlorgas und Wasser zersetzt.

Chlorhydrat.

Chemische Eigenschaften des Chlors.

Das Chlor ist nächst dem Fluor (s. unten) das reaktionsfähigste aller Metalloide. Nur das Helium, der Stickstoff, der Sauerstoff, der Kohlenstoff, das Argon und einige seltene Platinmetalle widerstehen im freien Zustande der Einwirkung des Chlors; mit allen übrigen Elementen, nichtmetallischen wie metallischen, vereinigt sich das Chlor direkt und häufig unter Feuererscheinung. Sogar das edelste der Metalle, das Gold, welches weder von siedender Schwefelsäure noch von Salpetersäure angegriffen wird, löst sich im Chlorwasser auf und wird durch Chlorgas in der Wärme in Chlorgold verwandelt.

Mit Wasserstoff vereinigt es sich im Sonnenlichte unter Explosion;

Mit Wasserstoff vereinigt es sich sofort im Lichte, nicht aber im Dunkeln. Im zerstreuten Tageslichte geht die Vereinigung allmählich vor sich, im Sonnenlichte augenblicklich und unter Explosion. Auch durch einen brennenden Körper, durch Platinschwamm und andere fein verteilte Metalle, wie unechtes Blattgold, wird die Vereinigung unter Feuererscheinung und Explosion bewirkt. Phosphor, Bor, Silicium, Wismut, Arsen, Antimon entzünden sich im Chlorgase von selbst, ebenso erglüht der im wesentlichen aus einer Kupferzinklegierung bestehende unechte Goldschaum. Messingdrähte muss man erhitzen, dann verbrennen sie im Chlorgase unter Funkensprühen, ähnlich wie Eisendrähte im Sauerstoffgase. Auch viele Metalloxyde verwandeln sich, wenn sie im Chlorgase zum Glühen erhitzt werden, unter Sauerstoffentwicklung in Chlormetalle.

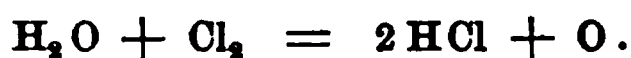
mit vielen andern Elementen reagiert es unter Feuererscheinung.

Das Chlor vermag sich, ähnlich dem Sauerstoffe, mit gewissen Elementen in mehreren Verhältnissen zu verbinden, die zuweilen den Sauerstoffverbindungen dieser Elemente proportional zusammengesetzt sind. Man bezeichnet diese verschiedenen Chlorierungsstufen durch die Namen Chlorür, Chlorid und Superchlorid, von welchen das Chlorür dem Oxydul, das Chlorid dem Oxyd und das Superchlorid dem Superoxyd entspricht.

Da sich Chlor mit Sauerstoff nicht direkt verbindet, ist es natürlich nicht brennbar. Dagegen unterhält es die Verbrennung wasserstoffreicher Kerzenmaterialien, indem es sich mit deren Wasserstoff zu Salzsäuregas vereinigt. Taucht man z. B. ein brennendes Wachskerzchen in eine mit Chlorgas gefüllte Flasche, so brennt es darin fort. Beobachtet man jedoch den Vorgang mit dem Wachskerzchen genauer, so findet man, daß dasselbe im Momente des Eintauchens erlischt; allein die vom Dochte aufsteigende Rauchsäule wird durch das Chlor wieder entzündet und brennt mit roter, stark rufsender Flamme.

Chlor ist eines der stärksten Oxydationsmittel; man hat es daher früher für ein zusammengesetztes, sauerstoffreiches Gas gehalten und als Muriumoxyd bezeichnet. Erst später erkannte man, daß die oxydirenden Wirkungen des Chlors nur von seiner Umsetzung mit Wasser herrühren, bei welcher sich Sauerstoff in seiner reaktionsfähigsten Form bildet:

Chlor ist ein starkes Oxydationsmittel.



Diese Umsetzung geht im Dunkeln nur langsam, im Lichte schnell von statten, so daß Chlorwasser in dunkeln Flaschen aufbewahrt werden muß, weil es sich am Lichte, auch wenn gar keine oxydable Substanz vorhanden ist, unter Entwicklung von Sauerstoffgas zersetzt und seine grüne Farbe verliert. Dabei bildet sich sekundär auch etwas unterchlorige Säure, aber schließlich ist an Stelle des Chlorwassers nur eine dünne Salzsäure vorhanden.

Dies ist auch der Grund, weshalb das Chlor auf organische Stoffe bei Gegenwart von Feuchtigkeit ganz anders einwirkt, als im absolut trockenen Zustande. Im letzteren Falle pflegt das Chlor, falls es sich nicht einfach addirt, die Wasserstoffatome organischer Substanzen zu ersetzen, wobei neben Chlorwasserstoff organische Chlorverbindungen entstehen; sobald jedoch Wasser, wenn auch nur in Spuren, zugegen ist, übt das Chlor auf organische Substanzen eine sehr energisch oxydirende Wirkung aus, welche häufig zur völligen Zerstörung dieser Substanzen führt. Hierauf beruht die Anwendung des Chlors in der Bleicherei, sowie als Antiseptikum und Desinfiziens: es zerstört die organischen Farbstoffe und die bei Gegenwart von Krankheitserregern und Fäulniserregern auftretenden lästigen Riechstoffe; durch Vernichtung jedes organischen Lebens wirkt es antibakteriell. Anhaftendes überschüssiges Chlor entfernt man aus den gebleichten oder sterilisirten Stoffen mit Thiosulfat (S. 253).

Auf organische Stoffe wirkt es chlorirend, bleichend und desinfizierend.

Geschichtliches. Das Chlor wurde 1774 von Scheele entdeckt. Nach der damals herrschenden Lehre hielt er dasselbe für ihres Phlogistons beraubte dephlogistisirte Salzsäure, später wurde es seiner oxydirenden Wirkung wegen für eine Sauerstoffverbindung: für oxygenirte Salzsäure, gehalten, und erst 1809 wurde durch Thénard, Gay-Lussac und H. Davy die noch heute herrschende Ansicht von der Einfachheit des Chlors zur Geltung gebracht. Von Davy rührt auch der Name des Chlors, abgeleitet von *χλωρός*, *chloros*, gelblichgrün, her.

Geschichtliches.

### Technik und Experimente.

Chlorgas  
aus Kalium-  
dichromat  
und Salzsäure.

Zur Darstellung kleiner Mengen von Chlorgas erwärmt man in einem Kolben (Figur 125) Kaliumdichromat mit konzentrierter Salzsäure gelinde und leitet das grüngelbe Gas bis auf den Boden der umgestülpten und mit warmem Salzwasser gefüllten Flasche *a* oder direkt, eventuell nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen durch konzentrierte Schwefelsäure, in eine aufrechtstehende, lose zugedeckte Flasche. Wegen seiner Schwere verdrängt das Chlorgas, wenn es auf den Boden einer solchen Flasche geleitet wird, die Luft sehr leicht; dagegen darf das Gas nicht über gewöhnlichem kalten Wasser aufgefangen werden, da es in diesem zu leicht löslich ist;

#### *Chlorgas aus Kaliumdichromat und Salzsäure.*

eine mit solchem Chlorwasser gefüllte pneumatische Wanne würde dann zu große Mengen des lästigen Gases an die Luft abgeben. Ohnehin erfordert es einige Übung, beim Arbeiten mit Chlorgas die Wirkungen des Gases auf die Respirationsorgane nach Möglichkeit zu mildern; läßt sich das Entweichen des Gases in die Luft nicht hindern, so schützt man sich am besten durch ein Tuch oder einen Schwamm, der mit Weingeist befeuchtet und vor die Nase gehalten oder vorgebunden wird. Hat man eine größere Anzahl von Flaschen mit Chlorgas zu füllen, so verbindet man sie in der durch Figur 126 erläuterten Weise und schaltet hinter die Flaschen *A*, *B*, *C* ein Gefäß *D*, in welchem das überschüssige Chlor durch Natronlauge oder Natronkalk gebunden wird. Über Quecksilber darf Chlor nicht aufgefangen werden, da es dieses Metall augenblicklich angreift (vergl. S. 72 und 272).

Darstellung  
von Chlor-  
gas im  
Kippschen  
Apparate.

Handelt es sich um die Darstellung größerer Chlormengen oder gebraucht man öfters kleine Mengen von Chlor, so ist es außerordentlich viel vorteilhafter und bequemer, einen Kippschen Apparat zur Entwicklung des Gases bereit zu halten. Man preßt zu diesem Zwecke frischen feuchten Chlorkalk zwischen zwei starken Holzbrettern in einem kleinen Holzrahmen zu flachen Kuchen, zerbricht diese und füllt sie durch den Tubus *c* in die Kugel *K* des Kippschen Apparates (Fig. 127), den man darauf mit roher

Salzsäure beschickt. An die mit wenig Wasser gefüllte Waschflasche *a* schließt man noch eine Trockenflasche (Figur 88 auf Seite 117) an und füllt in das auf den Kippischen Apparat aufgesetzte Trichterrohr etwas Natronkalk, damit hier kein Chlorgas entweichen kann.

Fig. 126.

Zur Darstellung von großen Mengen von Chlorgas kann man den Chlorkalk ( $8\frac{1}{2}$  kg) mit Wasser (2 Liter) in einen Porzellantopf von 15 Liter Inhalt füllen und die Salzsäure (7 Liter) aus einer hochgestellten Flasche im dünnen Strahle einfließen lassen. Oder man benutzt eine Mischung von Braun-

*Füllen von Flaschen mit trockenem Chlorgas.*

stein, roher Salzsäure und etwas konzentrierter Schwefelsäure. Auch ein inniges Gemenge von gepulvertem Braunstein (1 kg), Kochsalz (4 kg) und konzentrierter Schwefelsäure (1 kg) leistet gute Dienste. Diese Braunsteinmischungen müssen im Wasserbade erwärmt werden, um die Chlorentwicklung in Gang zu setzen.

Fig. 127.

#### *Kippischer Apparat für Chlorgasentwicklung.*

Bei der fabrikmässigen Darstellung von Chlorgas aus Salzsäure und Braunstein, die in Gefäßen aus Sandstein oder Thon vorgenommen wurde, mußte das Mangansuperoxyd regeneriert werden, was durch Fällen des erschöpften Rückstandes mit Kalk und Einblasen von Luft geschah. Bei diesem

von Weldon angegebenen Verfahren (vergl. bei Mangan) geht das Manganchlorür wieder in (kalkhaltiges) Mangansuperoxyd (Weldonschlamm) über, indem eine Chlorcalciumlauge abläuft. Andere Verfahren, um auf Kosten des Luftsauerstoffs aus Salzsäure Chlorgas zu erzeugen, sind der Deacon-Prozess (Oxydation von Chlorwasserstoff durch Luft bei 400° in Gegenwart von Kupfersalzen) und das der Schwefelsäuredarstellung nachgeahmte Verfahren der Oxy-

Fig. 128.



Kugelrohr mit  
Löchern, zum Ein-  
leiten von Gasen in  
Flüssigkeiten.

Fig. 129.



Darstellung  
flüssigen Chlors.

Darstellung von Chlorwasser.

dation von Salzsäure mit Luftsauerstoff durch Vermittelung von Salpetersäure. Auch bei den Verfahren zur Herstellung von Salzsäure aus Chlormagnesium (vergl. S. 280) wird als Nebenprodukt Chlorgas gewonnen (S. 271).

Darstellung  
von Chlor-  
wasser.

Chlorwasser gewinnt man durch Einleiten von Chlorgas in Wasser von etwa +10° unter Vermeidung direkter Bestrahlung mit Sonnenlicht. Als Einleitungsrohr bedient man sich dabei zweckmäßig des in Figur 128 abgebildeten Kugelrohres. Die vielen feinen Öffnungen in der Kugel dieses

Fig. 131.

Einleitungsrohres bewirken, daß das Gas in vielen kleinen Bläschen durch das Wasser aufsteigt und daher sehr viel vollständiger absorbiert wird. Oder man leitet das Gas in eine Retorte (Figur 129), die mit frisch ausgekochtem Wasser gefüllt ist und verkehrt, mit der Wölbung nach oben, auf einem Strohkränze steht. Sobald sich über dem Wasser so viel Gas angesammelt hat, daß das Wasser aus dem Halse auszufließen droht, unterbricht man die Gasentwicklung, schüttelt die Flüssigkeit tüchtig durch, leitet wieder Gas ein und setzt dies so lange fort, bis das Wasser mit Chlorgas gesättigt ist.

Darstellung  
des flüssi-  
gen Chlors  
aus Chlor-  
hydrat.

Antimon verbrennt im Chlorgase.

Das krystallinische Chlorhydrat erhält man, indem man den Apparat (Figur 129) mit Eis umgiebt. Nimmt man bei starker Winterkälte die gebildeten Krystalle heraus, preßt sie rasch zwischen erkaltetem Fließpapier aus und bringt sie hierauf in ein gebogenes Glasrohr  $ab$  (Fig. 130), welches bei  $a$  verschlossen ist, so kann man daraus flüssiges Chlor erhalten. Zu diesem Behufe bringt man den Schenkel  $ab$  in Eis oder Schnee und schmilzt die Röhre bei  $c$  zu. Erwärmt man hierauf den Teil  $ab$ , indem man ihn in Wasser von +35° taucht, so verwandeln sich die Krystalle in zwei scharf geschiedene Flüssigkeitsschichten, von welchen die



untere, tiefgelb gefärbte, flüssiges Chlor, die obere dagegen eine gesättigte Auflösung von Chlor in Wasser ist. Taucht man hierauf den Schenkel *bc* in eine Kältemischung, so beginnt das flüssige Chlor zu kochen, destilliert über und verdichtet sich in *bc*.

Zur Erläuterung der Eigenschaften des Chlors können folgende Experimente angestellt werden:

1. Eintauchen eines brennenden Wachskerzchens in eine mit Chlorgas gefüllte Flasche (Verlöschen desselben und spontane Entflammung des von dem Kerzchen aufsteigenden Rauches, unter Rußabscheidung). 2. Rosen und grüne Pflanzenteile in das Gas gebracht, werden gebleicht. 3. Ein Tier, z. B. eine Maus, erstickt darin. 4. Gepulvertes Antimon, Arsen oder Wismuth, in eine Flasche mit Chlorgas geschüttet, verbrennen darin unter lebhaftem Erglühen und Bildung von Chlormetall. Die mit Chlorgas gefüllte Flasche (Fig. 131) ist durch eine weite Kautschukröhre mit dem kleinen Kölbchen in Verbindung gesetzt, in welchem sich gepulvertes Antimon befindet. Wird das Kölbchen so weit gehoben, daß das gepulverte Antimon in die Flasche fällt, so tritt infolge des Erglühens der Antimonteilchen bei ihrer Verbren-

Experi-  
mente mit  
Chlorgas.

Fig. 132.

#### Chlorknallgas durch Elektrolyse.

*c* Glasgefäß mit Salzsäure, *r* Waschtrichter, *k* Kugel für Chlorknallgas, *D* Absorptionsturm für Chlor und Wasserstoff.

nung ein glänzender Feuerregen ein. Ist kein Chlor mehr vorhanden, so zeigt sich am Boden der Flasche eine gelbliche Masse: das gebildete Chlorür. 5. Mit unechtem Blattgold armierte dünne Drähte aus Neusilber, Messing, oder eine sehr dünne Stahlfeder verbrennen darin ebenfalls. Man befestigt etwas zusammengewickelter, unechtes Blattgold (dünn ausgeschlagenes Messing) an dem Ende eines feinen Messing-, Neusilber- oder Kupferdrahtes, oder am Ende einer dünnen Stahlfederspirale, und senkt die Vorrichtung in eine 2 Liter fassende Flasche mit Chlorgas, welches trocken aufgesammelt sein muß. Zuerst entzündet sich das Blattgold, hierauf aber auch der Metalldraht, der dann mit starkem Glanze und nach Umständen mit Funkensprühen verbrennt. Das unechte Blattgold wirkt hier in ganz ähnlicher Weise, wie der Zunder bei dem früher beschriebenen Sauerstoffexperimente: der Verbrennung einer Stahlfeder im Sauerstoffgas. 6. Chlor

vermag den Wasserstoffverbindungen Wasserstoff zu entziehen: ein in frisch destilliertes Terpentinöl getauchter Streifen Papier wird in eine Flasche mit nicht zu kaltem Chlorgas gebracht und dieselbe sogleich wieder lose verkorkt. Das Terpentinöl entzündet sich unter schwacher Explosion, und es

Fig. 133.

Fig. 134.

*Mischen von Chlor mit Wasserstoff.*

*Verbrennen von Chlorknallgas.*

wird eine große Masse Kohlenstoff als Ruß abgeschieden. Bringt man nun einen befeuchteten Streifen Lackmuspapier in die Flasche, so wird derselbe durch die gebildete Salzsäure gerötet. 7. Chlorgas und Wasserstoffgas, zu

*Wasserstoff brennt im Chlorgas.*

gleichen Baumteilen gemengt, vereinigen sich im direkten Sonnenlichte unter Explosion. Man verwendet am besten ein Gemisch von genau gleich viel

Molekülen Wasserstoffgas und Chlorgas, welches man in dem Glasgefäße *c* (Fig. 132, auf S. 277) aus 30prozentiger reiner Salzsäure mit Hilfe einer Batterie von drei bis vier Bunsen-Elementen entwickelt. Man stellt den Apparat in einem verdunkelten Zimmer auf, wäscht das entwickelte Gasgemenge in dem Kugelhöhrchen *r* mit etwas Wasser und füllt damit Glaskugeln von der Form *k* und einem Durchmesser von 5 cm, indem man das entweichende Chlorknallgas in *D* durch Ätzkalk und Holzkohle absorbiert. Es ist dabei zu beachten, daß anfangs sich nur Wasserstoff entwickelt, indem das Chlorgas in der Salzsäure gelöst bleibt. Nach zwei Stunden entwickelt sich Chlorknallgas von genau richtiger Zusammensetzung. In zehn Minuten pflegt eine solche Kugel mit dem Gasgemische gefüllt zu sein; man nimmt sie dann ab, verschließt die Kautschukröhren mit passenden Glasstabstückchen und schmilzt an sehr dünnen Stellen das Glasrohr über einer kleinen Gasflamme ab, wobei man die Kugel, um sich gegen Explosionen zu schützen, mit einem Tuche umwickelt. Der Sonne oder dem Lichte brennenden Magnesiums oder dem elektrischen Bogenlichte ausgesetzt, explodieren diese Kugeln unter Auftreten von Salzsäuredämpfen. 8. Man läßt die beiden, in zwei gleich großen Glaszylindern aufgefangenen Gase (Chlorgas und Wasserstoffgas) in der Weise sich mischen, daß man die Gefäße mit einander zugekehrten Mündungen auf einander stellt und alsdann die Deckplatten zwischen den Zylindern wegzieht, Figur 133, und nähert, nachdem beide Gase durch Hin- und Herschwenken hinreichend gemischt sind, die Mündungen der Cylinder einer Flamme. Mit einem eigentümlichen Geräusche schlägt die Flamme in die Gefäße, aus denen sich alsbald dichte Salzsäurewolken erheben, Figur 134.

Fig. 133.

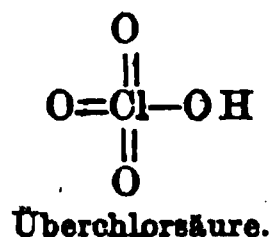
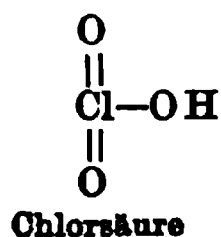
*Chlor brennt im Wasserstoffgase.*

Daß Wasserstoffgas in Chlor, und Chlorgas in Wasserstoffgas brennt, d. h. daß die Vereinigung der beiden Gase unter Feuererscheinung erfolgt, lehren die in Figur 135 und Figur 136 versinnlichten Versuche.

Zündet man das aus einer Röhre ausströmende Wasserstoffgas an und senkt es in einen mit Chlorgas gefüllten Cylinder, so brennt es mit bläulich-weißer Flamme fort (Figur 135). Dasselbe geschieht, wenn man Chlorgas in einen Cylinder mit Wasserstoffgas leitet und der Ausströmungsöffnung des Gases einen brennenden Körper nähert (Figur 136). Die Versuche zeigen eigentlich nur, daß die Vereinigung der Gase ausschließlich an ihrer Berührungsstelle stattfindet und stattfinden kann.

## Verbindungen des Chlors mit Wasserstoff und Sauerstoff.

Die wichtigsten Verbindungen des Chlors mit Wasserstoff und Sauerstoff sind Salzsäure  $\text{HCl}$ , unterchlorige Säure  $\text{HClO}$ , Chlorsäure  $\text{HClO}_3$  und Überchlorsäure  $\text{HClO}_4$ . In der Salzsäure und der unterchlorigen Säure gilt das Chlor als einwertig, entsprechend den Formeln  $\text{H-Cl}$  und  $\text{H-O-Cl}$ ; in der Chlorsäure als fünfwertig und in der Überchlorsäure als siebenwertig:



## Chlorwasserstoff, $\text{HCl}$ .

*Synonyma:* *Acidum muriaticum* (lat.); *Salzsäure*, *Chlorwasserstoffsäure*; *Acide hydrochlorique* (franz.); *Muriatic acid* (engl.); *Соляная кислота* (*soljanaja kislota*, russ.).

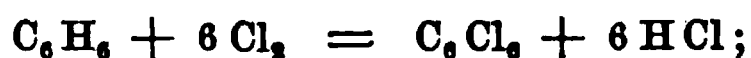
Molekulargewicht  $\text{HCl} = 36,18$ . Dichte (Luft = 1) 1,269. Siedepunkt  $-80,8^\circ$ ; Schmelzpunkt  $-112,5^\circ$ . Spezifisches Gewicht des verflüssigten Chlorwasserstoffs (Wasser = 1) 1,27. Prozentische Zusammensetzung: 97,24 Prozent Chlor, 2,76 Prozent Wasserstoff.

Vorkommen.

Chlorwasserstoffgas ist ein Bestandteil vulkanischer Exhalationen. Wässrige Salzsäure wird von den Tieren bereitet: sie kommt im Magensaft vor und spielt hier eine wichtige Rolle bei der Verdauung. Der menschliche Magensaft enthält in normalem Zustande etwa  $\frac{1}{3}$  Prozent freien Chlorwasserstoff neben Pepsin und sauren Phosphaten.

Bildung.

Chlorwasserstoff bildet sich durch direkte Vereinigung der Elemente (S. 272), durch Einwirkung von Chlor auf Wasser, sowie auf viele organische Verbindungen (S. 273), so z. B. beim Einleiten von Chlorgas in Terpentinöl oder in Benzol (bei Gegenwart von etwas wasserfreiem Eisenchlorid):



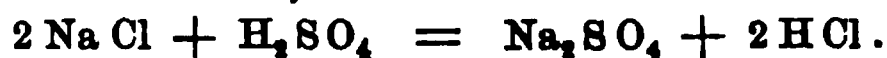
ferner aus vielen Chloriden ( $\text{PCl}_5$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ) bei der Einwirkung von wenig Wasser.

Darstellung.

Zur Darstellung des Chlorwasserstoffs im Großen zersetzt man Metallchloride durch Erhitzen bei Gegenwart von Wasserdampf:



oder durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure:



Die Reaktion zwischen Chlornatrium und Schwefelsäure vollzieht sich in zwei Phasen: bei niedrigerer Temperatur bildet sich Natriumdisulfat,

und erst bei höherer Temperatur neutrales Natriumsulfat (vergl. bei Natrium).

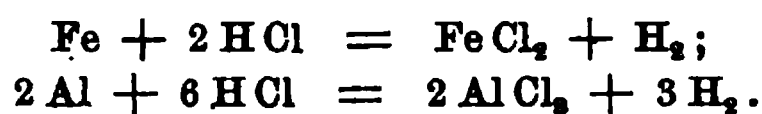
Für die Darstellung im Laboratorium geht man viel bequemer von einer wässrigen Lösung des Chlorwasserstoffs, der käuflichen konzentrierten Salzsäure aus; diese giebt beim Zutropfen von konzentrierter Schwefelsäure fast allen Chlorwasserstoff ab, da dieses Gas in Schwefelsäure fast ganz unlöslich ist.

Chlorwasserstoff ist ein farbloses Gas von stechendem Geruch und sehr ätzenden Eigenschaften, rötet Lackmus sofort und zeigt das Verhalten einer starken Säure. Es verflüssigt sich bei  $+10^{\circ}$  unter einem Drucke von 40, bei  $-4^{\circ}$  unter einem Drucke von 25 Atmosphären zu einer ziemlich schweren Flüssigkeit, die unter gewöhnlichem Drucke bei  $-80,3^{\circ}$  siedet und bei noch niedrigerer Temperatur zu einer bei  $-112,5^{\circ}$  schmelzenden krystallinischen Masse erstarrt. Die kritische Temperatur des Chlorwasserstoffs liegt bei  $+52^{\circ}$ , wobei ein kritischer Druck von 86 Atmosphären erreicht wird. Eigen-schaften.

Chlorwasserstoff ist trotz seines Wasserstoffgehaltes nicht brennbar, der Wasserstoff ist darin mit dem Chlor so fest verbunden, daß er gar keine Neigung zeigt, sich von dem Chlor zu trennen und mit dem Luftsauerstoff zu verbinden. Das Chlorwasserstoffgas vermag auch seiner Natur nach die Verbrennung der meisten Stoffe nicht zu unterhalten; bringt man aber z. B. brennendes Natrium in Chlorwasserstoffgas, so fährt es fort, darin zu brennen. Der Vorgang, der sich hier unter Licht- und Wärmeentwicklung abspielt, ist folgender: Chemische Eigen-schaften.



es bildet sich Chlornatrium neben Wasserstoffgas. In ähnlicher Weise, wenn auch weniger heftig, wirkt Chlorwasserstoffgas auf viele andere Metalle in der Wärme ein:



Auf die meisten Metalloxyde wirkt Chlorwasserstoff ebenfalls ein unter Bildung von Chloriden:



mit dem gleichen Volumen Ammoniakgas vereinigt es sich direkt:



das gesamte Gasvolumen verschwindet und fester Salmiak scheidet sich in Krystallen ab. Sind die Gase mit viel Luft verdünnt, so entsteht ein dicker weißer Qualm, der aus in der Luft schwebenden feinen Salmiakpartikelchen besteht.

Chlorwasserstoff zieht aus der Luft Wasser an und bildet an feuchter Luft weiße Nebel, die von Salzsäuretröpfchen herrühren. Das Gas ist nämlich in Wasser ungemein leicht löslich und bildet damit flüssige Salzsäure. Bei  $0^{\circ}$  vermag 1 Liter Wasser 503 Liter Chlor- Salzsäure.

wasserstoffgas aufzulösen, oder 825 g Chlorwasserstoff; bei 20° löst 1 kg Wasser nur 721 g, bei 40° 633 g, bei 60° 561 g Chlorwasserstoff. Die Absorption des Chlorwasserstoffgases durch Wasser erfolgt unter starker Erhitzung und mit großer Schnelligkeit. Die wässrige Salzsäure ist schwerer als Wasser; ihren Gehalt an Chlorwasserstoff nach Gewichtsprozenten erfährt man sehr leicht nach einer empirischen Regel, indem man ihr spezifisches Gewicht bei Zimmertemperatur bestimmt und die beiden ersten Decimalen der erhaltenen Zahl mit 2 multipliziert. Zeigt z. B. eine Salzsäure das spezifische Gewicht 1,03, so enthält sie 6 Prozent Chlorwasserstoff, eine Säure vom spezifischen Gewicht 1,10 ist 20prozentig, eine solche vom spezifischen Gewicht 1,15 oder 1,20 ist 30prozentig bzw. 40prozentig.

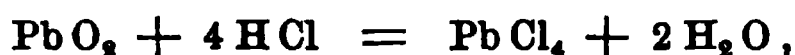
Die Salzsäure ist eine farblose, sehr sauer schmeckende, ätzende Flüssigkeit, welche in konzentriertem Zustande an der Luft raucht und den stechenden Geruch des Chlorwasserstoffgases besitzt. Erhitzt man konzentrierte Salzsäure, so giebt sie Chlorwasserstoffgas ab und der Siedepunkt steigt bis 110°; bei dieser Temperatur bleibt das Thermometer stehen und es destilliert nun eine Säure, welche ein spezifisches Gewicht von 1,102 besitzt und 20,3 Prozent Chlorwasserstoff enthält. Diese weniger konzentrierte Säure raucht nicht mehr an der Luft. Sie ist aber trotz ihres konstanten Siedepunktes keine einheitliche Verbindung, was daraus hervorgeht, daß man die Säure von 20,3 Prozent nur bei dem Druck von 760 mm erhält; bei niedrigeren Drucken erhält man höherprozentige Destillate, bei höheren Drucken destillieren dagegen dünnere Säuren. Eine bestimmte Verbindung von Chlorwasserstoff mit Wasser läßt sich dagegen erhalten, wenn man konzentrierte Salzsäure bei —22° weiter mit Chlorwasserstoff sättigt. Es scheiden sich dann Krystalle von Chlorwasserstoffhydrat von der Zusammensetzung  $\text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O}$  ab, die bei —18° schmelzen und bei höherer Temperatur unter Chlorwasserstoffentwicklung zerfallen.

Chlor-  
wasserstoff-  
hydrat.

Gegen Metalle und gegen Metalloxyde verhält sich die Salzsäure ebenso wie das Chlorwasserstoffgas: es bilden sich Metallchloride, indem sich bei den Oxyden Wasser abspaltet, bei Anwendung der Metalle aber Wasserstoffgas entwickelt. Superoxyde zeigen gegen Salzsäure ein verschiedenes Verhalten; die der Alkalien und Erdalkalien werden schon in der Kälte sofort zersetzt, indem sich Wasserstoffsuperoxyd bildet (vergl. S. 140):



die des Bleies und des Mangans bilden zunächst Superchloride:



welche sich beim Erwärmen unter Chlorentwicklung zersetzen (S. 270).

Salzsäure  
als Lösungsmittel.

Da die meisten Chloride in Wasser löslich sind, so dient die Salzsäure sehr allgemein als Lösungsmittel für Metalle, Oxyde, Carbonate und viele andere Salze. Schwer löslich sind die Chloride des Silbers,

des einwertigen Quecksilbers, Kupfers, Thalliums und Goldes, sowie des zweiwertigen Bleies. Von diesen ist namentlich das Chlorsilber wichtig für die Erkennung und Bestimmung der Salzsäure. Bei der Prüfung technischer Salzsäure hat man namentlich darauf zu achten, ob die Säure mit konzentrierter Schwefelsäure einen Niederschlag giebt (roheste und gebräuchlichste Art der Verfälschung durch Zusatz von Chlorcalcium zur Erhöhung des spezifischen Gewichts), ob sie durch Eisen gelb gefärbt ist, beim Abdampfen einen nicht flüchtigen Rückstand hinterläßt, beim Erwärmen mit Stanniol braunes Arsen oder rotes Selen (selten) fallen läßt und ob sie etwa freies Chlor enthält.

### Chemische Technik und Experimente.

Die Figur 137 zeigt, wie man durch Erhitzen von rauchender Salzsäure in einem Kolben Chlorwasserstoffgas entwickeln, durch mit konzentrierter Schwefelsäure getränkten Bimstein trocknen und über Quecksilber auffangen kann. Die Einrichtung der kleinen Porzellanwanne (vergl. S. 89), in welche das Gasleitungsrohr eintaucht, erhellt deutlicher aus Figur 138 (a. f. S.).

Darstellung  
von Chlor-  
wasserstoff-  
gas aus kon-  
zentrierter  
Salzsäure

#### *Chlorwasserstoffgas durch Erhitzen rauchender Salzsäure.*

Im Kippschen Apparate läßt sich Chlorwasserstoffgas entwickeln, indem man ihn mit groben Stücken von Salmiak oder auch Steinsalz beschickt und mit Schwefelsäuremonohydrat füllt. Bequemer und viel ausgiebiger ist aber die in Figur 139 abgebildete Einrichtung. Die Kugel *B* des Kippschen Apparates enthält grobe Bimsteinstücke, die ein- für allemal in dem Apparate verbleiben. *A* und *C* werden mit gewöhnlicher roher Salzsäure gefüllt, welche, nachdem sie erschöpft ist, sehr leicht durch den Stopfen *S* abgelassen und durch den Tubus der Kugel *C* durch neue Salzsäure ersetzt werden kann. Die Gasentwicklung bewirkt man durch Zutropfen von konzentrierter Schwefelsäure, welche sich in dem Hahntrichter *T* befindet. Durch Regulirung der Hähne *h*<sub>1</sub> und *h*<sub>2</sub>, von denen der letztere das Gas der Waschflasche *W* zuführt, erzielt man eine so genaue Regulirung des Gasstromes, wie dies bei einfacher konstruirten Apparaten niemals möglich ist, da die Entwickelung

Chlor-  
wasserstoff-  
gas im  
Kippschen  
Apparate.



des Chlorwasserstoffgases darin zu stürmisch vor sich geht und andererseits das so überaus lästige Zurücksteigen der Flüssigkeiten beim Nachlassen der Gasentwicklung sich nie mit voller Sicherheit vermeiden läßt. Einer ge-

Fig. 138.

*Porzellanwanne für Quecksilber zum  
Auffangen von Gasen.*

genügende Menge von Chlorwasserstoffgas in den Kugeln des Kippschen Apparates angesammelt, so hört der Zufluß, das Zutropfen von Schwefel-

naueren Erläuterung bedarf noch der Teil E des Chlorwasserstoffapparates, welcher in Figur 140 in natürlicher Größe wiedergegeben ist. In diesem Teile befindet sich eine gewisse Menge von Quecksilber Q, durch welches die Schwefelsäure hindurchfließen muß, ehe sie zu der bis fast in die Mitte der Kugel B (Figur 139) reichenden Spitze des Tropftrichters gelangt. Das ganze Rohr des Tropftrichters soll im Übrigen mit Schwefelsäure, nicht mit Luftblasen gefüllt sein. Hat sich eine

Fig. 140.

*Teil E des Chlor-  
wasserstoffapparates,  
in größerem Maß-  
stabe.*

*Q Quecksilber, s kon-  
zentrierte Schwefel-  
säure.*

*Entwicklung von Chlorwasserstoffgas im Kippschen  
Apparate.*

*B Kugel mit Bimsstein, A und C mit roher Salzsäure,  
T Hahntrichter mit konzentrierter Schwefelsäure, K Kali-  
apparat mit Wasser, S Gummistopfen, W Trockenflasche  
mit Schwefelsäure, h<sub>1</sub> und h<sub>2</sub> Hähne.*

säure, von selbst auf, das Quecksilber steigt infolge des vermehrten Druckes in dem Rohre r hoch und verhindert dadurch das Herauswerfen von Säure oder von Gas aus T. Damit auch aus dem Tubus C keine Chlorwasserstoffdämpfe austreten können, ist hier ein mit etwas Wasser gefüllter Kugelapparat (sogenannter Kaliapparat) K angefügt.

Zur Erläuterung der Eigenschaften des Chlorwasserstoffgases können folgende Experimente dienen:

1. Das Gas erzeugt an der Luft dicke Nebel. Man füllt einen Cylinder mit Chlorwasserstoffgas und stellt ihn mit der offenen Mündung nach aufwärts. 2. Brennende Körper erlöschen darin. 3. Es rötet im feuchten Zustande Lackmustinktur. 4. Es wird von Wasser mit der größten Begierde absorbiert. Um diesen schönen Versuch anzustellen, füllt man einen weiten und hohen Glaszylinder über Quecksilber mit reinem, vollkommen luftfreiem Chlorwasserstoffgase, hebt ihn mittels eines mit Quecksilber gefüllten Schälchens aus der pneumatischen Wanne heraus und bringt ihn samt dem Schälchen vorsichtig unter Wasser. Zieht man hierauf das Schälchen samt dem Quecksilber weg, so stürzt das Wasser in den Cylinder wie in einen leeren Raum und füllt ihn im Augenblicke vollständig an. Die Gewalt ist so bedeutend, daß zuweilen der Cylinder zerschlagen wird; dies geschieht aber nur dann, wenn das Gas vollkommen rein war; eine einzige Luftblase ist hinreichend, die Gewalt des Stosses bedeutend zu schwächen. Jedenfalls ist es gut, um sich vor Verwundung zu schützen, den Cylinder mit einem Tuche zu umwickeln. Sehr elegant läßt sich dieser Versuch auch mittels des, bei Gelegenheit der Absorption des Ammoniaks beschriebenen und in Figur 73 (S. 203) abgebildeten Apparates ausführen. Die Flasche wird in der Art mit Chlorwasserstoffgas gefüllt, daß man in die leere, mit der Mündung nach aufwärts gerichtete Flasche durch eine bis auf den Boden reichende Leitungsröhre so lange das Gas einleitet, bis man sicher sein darf, daß die ganze Flasche gefüllt ist. Im Übrigen verfährt man wie beim Ammoniak.

Experi-  
mente mit  
Chlorwas-  
serstoffgas.

Die Experimente, welche die Bildung des Chlorwasserstoffs durch direkte Vereinigung erläutern, wurden bereits beim Chlor angegeben.

Seine wichtigeren Zersetzungen versinnlichen nachstehende Experimente: 1. Bei der Auflösung von Metallen in Salzsäure wird Wasserstoffgas entwickelt; man stellt in ein mit Salzsäure zum Teil gefülltes Glas eine Zinkstange, welche sich unter heftigem Aufbrausen löst, und nähert dem Glase einen brennenden Körper, wodurch sich das entwickelte Wasserstoffgas entzündet. 2. Kalium verbrennt im Chlorwasserstoffgase unter Entwicklung von Wasserstoffgas. Dieser Versuch wird in demselben Apparate ausgeführt, der für den analogen Versuch mit Ammoniak benutzt wird (Fig. 79, a. S. 206). 3. Chlorwasserstoffgas zerfällt durch Elektrolyse in Chlor und Wasserstoffgas in dem Apparate c auf Figur 132 (S. 277). Giebt man dem Apparate die Form eines U-Rohres, dessen nach oben gerichtete Schenkel durch Glashähne verschließbar sind, so kann man Wasserstoff und Chlor getrennt auffangen und ihre Eigenschaften demonstrieren.

## Unterchlorige Säure, $\text{HClO}$ .

Molekulargewicht  $\text{HClO} = 52,06$ . Prozentische Zusammensetzung: 67,57 Prozent Chlor, 30,51 Prozent Sauerstoff, 1,92 Prozent Wasserstoff.

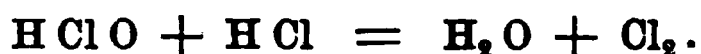
Die unterchlorige Säure bildet sich beim Einleiten von Chlorgas in Lösungen von Alkalien oder Erdalkalien:

Bildung und  
Darstellung.



man stellt sie dar durch Schütteln von Chlorwasser mit gefällttem Quecksilberoxyd und Destillation der filtrirten Lösung. Auch durch Versetzen einer Chlorkalklösung mit der berechneten Menge von verdünnter Salpetersäure und nachfolgende Destillation läßt sich eine wässerige unterchlorige Säure darstellen. Nur muß man dabei sehr

sorgfältig einen Überschufs von Salpetersäure vermeiden, da sonst freie Salzsäure entsteht, welche auf die unterchlorige Säure sofort zerstörend einwirkt:

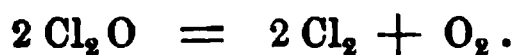


Diese Schwierigkeit wird vermieden, wenn man zum Ansäuern der Chlorkalklösung Borsäure verwendet; dies ist eine so schwache Säure, daß sie, selbst im großen Überschusse angewendet, zum Freiwerden von Salzsäure niemals Veranlassung giebt.

Eigen-  
schaften der  
unterchlori-  
gen Säure.

Wie aus diesen Darstellungsmethoden bereits hervorgeht, ist die unterchlorige Säure eine außerordentlich schwache Säure und ein sehr starkes Oxydationsmittel, welches Salzsäure, Indigo, Arsentrioxyd sowie viele andere gefärbte und ungefärbte Verbindungen schon in der Kälte sofort oxydirt. Darauf beruht ihre Verwendung in der Bleicherei. Eine wässrige Lösung der unterchlorigen Säure besitzt eine gelbe Farbe und einen penetranten, an Chlorgas erinnernden Geruch. In wasserfreiem Zustande läßt sich die Säure nicht darstellen, weil sie unter Wasserabspaltung in Chlormonoxyd (Unterchlorigsäureanhydrid)  $\text{Cl}_2\text{O}$  übergeht. Das Chlormonoxyd, welches durch Einwirkung von trockenem Chlorgas auf trockenes, gelbes Quecksilberoxyd erhalten wird, bildet ein Gas von braungelber Farbe, welches bei starker Kälte zu einer dunkelgelben, bei etwa  $-19^\circ$  siedenden Flüssigkeit verdichtet werden kann. Das Chlormonoxyd, besonders das verflüssigte, ist in hohem Grade explosiv: durch Stoß oder Erwärmen detonirt es, im Sonnenlichte zersetzt es sich ohne Explosion in wenigen Minuten in die Elemente:

Chlor-  
monoxyd.



In Wasser ist das Chlormonoxyd leicht löslich: 1 ccm Wasser nimmt bei  $0^\circ$  200 ccm des Gases auf.

Hypo-  
chlorite.

Die Salze der unterchlorigen Säure oder Hypochlorite werden auch als Bleichsalze bezeichnet; im Handel ist das Natriumhypochlorit und das Calciumhypochlorit, ersteres in wässriger Lösung als Eau de Labarraque, letzteres in fester Form in Mischung mit Chlorcalcium als Chlorkalk. Namentlich der Chlorkalk findet eine sehr ausgiebige Anwendung in der Bleicherei und zum Desodoriren und Desinficiren; er ist die bequemste Form, in welcher das Chlorgas transportfähig gemacht wird. Wir haben bereits gesehen, wie leicht man aus dem Chlorkalk das Chlorgas wieder entwickeln kann (S. 275), und auch, wie man den Sauerstoff des Chlorkalks für das Laboratorium nutzbar machen kann (S. 79 und 91).

### Chlorsäure, $\text{HClO}_3$ .

Molekulargewicht  $\text{HClO}_3 = 83,82$ . Prozentische Zusammensetzung: 56,83 Prozent Sauerstoff, 41,98 Prozent Chlor, 1,19 Prozent Wasserstoff.

Bildung.

Wenn unterchlorige Säure in wässriger Lösung unter dem Einflusse des Lichtes zerfällt, so wird nicht sämtlicher Sauerstoff in Gasform entwickelt, sondern ein Teil des Sauerstoffs dient zur Bildung

einer sauerstoffreicheren Verbindung, der Chlorsäure. Glatter entsteht die Chlorsäure in Form ihrer Salze, wenn man Hypochloritlösungen kocht; hierbei läßt sich die Entwicklung von Sauerstoffgas fast ganz vermeiden und aller Sauerstoff in Chlorat überführen, z. B.:



Zur Darstellung der Chlorsäure geht man von dem Kaliumchlorat Darstellung.  
 $\text{KClO}_3$  aus, welches infolge seiner grossen Krystallisationsfähigkeit leicht rein zu erhalten ist. Im Kleinen kann man dieses Salz durch Einleiten von Chlorgas in heisse Kalilauge (1 : 3) erhalten:



technisch gewinnt man es nach demselben Principe durch Elektrolyse heisser Chlorkaliumlösungen, wobei man das an der Anode abgeschiedene Chlor mit dem an der Kathode entstehenden Ätzkali direkt in Reaktion bringt. Dieses Kaliumsalz der Chlorsäure verwandelt man in der bei Baryum beschriebenen Weise in das Baryumchlorat  $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$ , zersetzt dieses durch verdünnte Schwefelsäure, dekantirt von dem ausgefällten Baryumsulfat und verdampft die klare Chlorsäurelösung im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure bis zum specifischen Gewicht 1,28; sie enthält dann 40 Prozent  $\text{HClO}_3$  und entspricht der Formel  $\text{HClO}_3 + 7 \text{H}_2\text{O}$ .

Die in der beschriebenen Weise gewonnene Chlorsäure ist eine Eigen-  
schaften.  
 syrupdicke, sehr saure, geruchlose und farblose Flüssigkeit, die bei dem Versuche, sie weiter zu konzentriren, unter Färbung und Chlor-entwicklung sich zersetzt. Auch im Lichte und beim Erwärmen zerfällt die Chlorsäure, wobei sich eine noch sauerstoffreichere und noch wesentlich beständigere Säure des Chlors, die Überchlorsäure, bildet. Tränkt man trockene Leinwand oder trockenes Papier mit der konzentrirten Chlorsäure, so tritt durch die energische Oxydationswirkung Entflammung ein. Die Chlorsäure ist also, obwohl weniger zum Zerfall geneigt als die unterchlorige Säure, doch ein sehr energisches Oxydationsmittel; denn wenn die Chlorsäure einmal zerfällt, wird eine viel grössere Sauerstoffmenge disponibel, als bei der unterchlorigen Säure.

Die Salze der Chlorsäure oder die *Chlorate* unterscheiden sich Chlorate.  
 von den Hypochloriten sehr wesentlich dadurch, daß ihre wässerigen Lösungen oxydirende Wirkungen nicht ausüben. Schmelzende Chlorate sind dagegen ausserordentlich wirksame Oxydationsmittel; ist kein oxydirbarer Stoff in der Schmelze vorhanden, so geben sie, wie wir gesehen haben, ihren Sauerstoff in Gasform ab und verwandeln sich in Chloride (vergl. S. 79 und 90). Wegen ihres hohen Sauerstoffgehaltes vermögen die Chlorate, von denen das Kaliumchlorat das wichtigste ist, die Verbrennung brennbarer Substanzen auch bei Luftabschluß zu unterhalten. Mischungen brennbarer Substanzen (wie Phosphor, Schwefel, Kohle und Kohlenstoffverbindungen) mit Chloraten brennen daher sehr rasch und explosionsartig ab, sobald die Umsetzung an irgend einer Stelle durch einen Funken oder Stofs eingeleitet wird. Diese Eigenschaft der Chlorate, von welcher man in der Brisanztechnik, in der Feuerwerkerei und Zündwarenfabrikation Gebrauch macht,

gebietet große Vorsicht bei ihrer Behandlung. Auch die reinen Chlorate ohne Beimischung brennbarer Substanzen sind keineswegs ungefährlich: bei genügend kräftigem Anstoß (z. B. starke Knallquecksilberzündung) zersetzen sie sich explosionsartig in Chloride und freies Sauerstoffgas.

### Überchlorsäure, $\text{HClO}_4$ .

Molekulargewicht  $\text{HClO}_4 = 99,70$ . Siedepunkt  $39^\circ$  bei 56 mm Druck. Spezifisches Gewicht 1,78. Prozentische Zusammensetzung: 63,71 Prozent Sauerstoff, 35,29 Prozent Chlor, 1,00 Prozent Wasserstoff.

#### Bildung.

Die Überchlorsäure ist die beständigste Oxydationsstufe des Chlors; sie pflegt stets bei der Zersetzung der niederen Oxydationsstufen des Chlors zu entstehen. Erhitzt man z. B. Kaliumchlorat, so lassen sich in der Sauerstoffentwicklung (vergl. S. 79 und 90) deutlich zwei Phasen unterscheiden. Bei  $352^\circ$  beginnt das dünnflüssige, geschmolzene Salz zu schäumen und wird nach einiger Zeit zähflüssig; gleichzeitig hört die Sauerstoffentwicklung auf und der Rest des Sauerstoffs entwickelt sich erst bei viel höherer Temperatur. Unterbricht man die Operation nach der ersten Phase, so zeigt sich, daß bereits sämtliches Kaliumchlorat verschwunden ist, aber neben Chlorkalium enthält dann die Schmelze ein neues, durch Schwerlöslichkeit ausgezeichnetes Salz, das Kaliumperchlorat, dessen Menge ein wenig größer ist, als der Gleichung



entspricht.

#### Darstellung.

Zur Darstellung haltbarer wässriger Überchlorsäure als analytisches Reagens zersetzt man nach Caspari Kaliumperchlorat mit Kieselfluorwasserstoffsäure und destilliert im Vakuum. Durch Destillation von gepulvertem Kaliumperchlorat mit dem vierfachen Gewichte destillierter Schwefelsäure im luftleeren Raume erhält man aber direkt die wasserfreie Säure, welche nach nochmaligem Fraktionieren im Vakuum rein ist (Erdmann).

Die wasserfreie Überchlorsäure siedet unter einem Druck von 56 mm unzersetzt bei  $39^\circ$ , erstarrt noch nicht bei  $-80^\circ$  und zeigt bei  $22^\circ$  das spezifische Gewicht 1,764 (Vorländer und Schilling). Sie entzündet Papier oder Holz mit großer Heftigkeit und löst sich in Wasser unter Zischen mit starker Erhitzung in jedem Verhältnisse. Sie ist außerordentlich explosiv und zersetzlich; leichter sind ihre Hydrate zu behandeln, welche viel weniger flüchtig sind, bei Temperaturen von etwa 140 bis  $200^\circ$  siedend und sich beim Aufbewahren unbegrenzt lange halten. Das Hydrat  $\text{HClO}_4 + 1 \text{H}_2\text{O}$  krystallisiert leicht und schmilzt bei  $50^\circ$ . Die Überchlorsäure ist eine sehr starke einbasische Säure, deren Salze sich durch eine außerordentliche Beständigkeit auszeichnen und durch konzentrierte Salzsäure selbst beim Kochen und Abdampfen zur Trockne weder reduziert, noch irgendwie verändert werden. Umgekehrt zersetzt die Überchlorsäure die Chloride mit Leichtigkeit: aus einer nicht zu verdünnten Lösung von

Chlorkalium fällt sie sofort einen krystallinischen Niederschlag von Kaliumperchlorat. Diese Reaktion dient sowohl zur Erkennung der Überchlorsäure, als zur Erkennung und Abscheidung des Kaliums, namentlich bei der technischen Analyse der Edelsalze (vgl. bei Kalium und Magnesium). Mit Rubidium und Cäsium liefert die Überchlorsäure noch schwerer lösliche Salze.

### Chlordioxyd, $\text{ClO}_2$ , und chlorige Säure, $\text{HClO}_2$ .

Ein in seinen Eigenschaften an das Stickstoffdioxyd erinnerndes gasförmiges Chlordioxyd  $\text{ClO}_2$  erhält man durch vorsichtiges Erhitzen von 20 g Kaliumchlorat mit 90 g krystallisirter Oxalsäure im Wasserbade auf  $70^\circ$ . Es entwickelt sich neben Kohlensäure ein braungelbes Gas, welches sich in einer mit Eis und Kochsalz gekühlten Vorlage zu einem explosiven roten Öle verdichtet. Das Chlordioxyd oder Chlorperoxyd siedet bei  $+10^\circ$  und erstarrt bei  $-79^\circ$  zu einer orangefarbenen, krystallinischen Masse.

In Wasser ist das Chlorperoxyd leicht löslich und scheint damit auch ein krystallisirtes Hydrat zu bilden, dem aber keine sauren Eigenschaften zukommen. Mit wässerigen Alkalilösungen setzt sich das Chlorperoxyd ganz ebenso um, wie das Stickstoffperoxyd:



so erhält man aus Chlorperoxyd neben Kaliumchlorat das Kaliumchlorit, ein Salz der in freiem Zustande nicht bekannten, der salpetrigen Säure entsprechenden chlorigen Säure. Von den Chloriten ist das Silberchlorit  $\text{AgClO}_2$  und das Bleichlorit  $\text{Pb}(\text{ClO}_2)_2$ , die beide in gelben Schuppen krystallisiren, durch Schwerlöslichkeit ausgezeichnet.

### Chemische Technik und Experimente.

Zur Darstellung der Chlorsäure versetzt man eine Auflösung von chlorsaurem Kalium mit überschüssiger Kieselfluorwasserstoffsäure; dadurch wird alles Kalium als Fluorkieselkalium gefällt, die Chlorsäure und überschüssige Kieselfluorwasserstoffsäure bleiben in Lösung. Man filtrirt, sättigt das Filtrat mit Barytwasser, indem man letzteres bis zur alkalischen Reaktion zusetzt, wobei abermals ein Niederschlag entsteht, indem die noch in Lösung vorhandene Kieselfluorwasserstoffsäure als unlösliches Kieselfluorbaryum abgeschieden wird, während das gebildete chlorsaure Baryum in Lösung bleibt. Man filtrirt und verdampft das Filtrat bis zum Auskrystallisiren des chlorsauren Baryums. Letzteres löst man wieder in Wasser auf, und versetzt die wässrige Lösung so lange vorsichtig mit Schwefelsäure, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Hierauf filtrirt man das gefällte schwefelsaure Baryum ab, und konzentriert die Auflösung der nun reinen Chlorsäure im Vakuumexsikkator (S. 229) bis zur Syrupkonsistenz.

Darstellung  
der Chlor-  
säure.

Zur Darstellung des flüssigen Chlormonoxydes dient der Apparat Figur 141 (a. f. S.).

Darstellung  
des flüssigen  
Chlormon-  
oxydes.

Man füllt die Röhre *a b* mit gelbem Quecksilberoxyd, das zuvor bei 300 bis 400° entwässert wurde, und läßt, nachdem man an dieselbe ein U-förmiges, in einer Kältemischung stehendes Verdichtungsrohr *D* angefügt und das Rohr *a b* selbst mit Eis umgeben hat, einen langsamen Strom von Chlorgas

#### Darstellung von Chlormonoxyd.

durchstreichen. In *D* sammelt sich das flüssige Chlormonoxyd an, aber nur, wenn jede Temperaturerhöhung aufs Sorgfältigste vermieden wird, da es sich sonst vollständig zersetzen würde. *A* ist das Chlorentwickelungsgefäß, *B* eine Waschflasche, *C* ein Chlorcalciumrohr.

Experi-  
mente zur  
Erläuterung  
der heftigen  
detoniren-  
den Wir-  
kungen  
der Sauer-  
stoffverbin-  
dungen des  
Chlors.

Der heftigen explosiven Wirkungen halber ist es nicht ratsam, mit den Verbindungen des Chlors mit Sauerstoff viel zu experimentiren. Folgende Experimente dürften zur Erläuterung dieser Wirkungen genügen:

1. Man reibt einige Decigramm chloresaures Kalium mit Schwefelblumen in einer erwärmten Reibschale tüchtig zusammen; es erfolgen peitschenknall-ähnliche Explosionen, die bei zu großer Menge der Substanzen leicht so heftig sein können, daß die Reibschale zertrümmert wird. Soll das Experiment sicher gelingen, so müssen Reibschale und die Ingredientien trocken sein, und die Reibschale muß einen unglasirten Boden besitzen.
2. Man bringt einige Kryställchen von chloresaurem Kalium mit etwas Schwefel vermengt auf eine harte Unterlage: einen Amboss oder einen verkehrt gestellten Metallschüssel, und schlägt mit dem Hammer darauf, wobei ebenfalls ein starker Knall erfolgt.
3. Man mengt gepulvertes chloresaures Kalium mit Schwefelblumen und fein gepulverter Holzkohle, wobei man sehr vorsichtig zu Werke gehen muß, damit durch die Reibung keine Explosion stattfindet, und nähert dem in ein Schälchen gebrachten Gemenge eine Flamme: es erfolgt eine glänzende Verbrennung.
4. Eine solche erfolgt auch, wenn man 1 bis 2 dg zerriebenes chloresaures Kalium mit etwas Zucker mengt, und zwar, wenn man sehr vorsichtig sein will, durch bloßes Zerrühren mit dem Finger oder einer Federfahne auf Papier, das Gemenge in ein Schälchen bringt und nun einen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure von einem Glasstabe auf das Gemisch fallen läßt.
5. Eine schiefspulverartige Mischung erhält man durch Vermengen von 26 Teilen gelbem Blutlaugensalz, 23 Teilen



weissem Rohrzucker und 49 Teilen chlorsaurem Kalium (weisses Schiefspulver). Sie brennt in Berührung mit einem brennenden Körper wie Schiefspulver ab. 6. Man schüttet etwa  $7\frac{1}{2}$  g krystallisiertes chlorsaures Kalium in ein tiefes, mit Wasser angefülltes Glas, wirft dann einige Stückchen Phosphor zum Salze und läßt hierauf aus einer Pipette, oder einer Trichterröhre, oder einem Stechheber mit enger Ausflußöffnung Schwefelsäure zu dem Salze fließen (Fig. 142).

Fig. 142.



*Verbrennen von Phosphor unter Wasser durch Kaliumchlorat.*

Unter leichten Erschütterungen entwickelt sich ein grüngelbes Gas, welches sich im Wasser sogleich auflöst und in dem Momente seiner Entwicklung den Phosphor entzündet, der daher unter Wasser mit glänzendem Lichte verbrennt. — In diesem und dem vorhergehenden Versuche ist es das durch die Schwefelsäure aus dem chlorsauren Kalium entwickelte Chlortetroxyd, das hier den Phosphor und dort den Zucker verbrennt. 7. Übergießt man trockenes chlorsaures Kalium in einer Proberöhre mit konzentrierter Schwefelsäure, so entwickelt sich unter sehr heftiger Einwirkung ein gelbes Gas, das Chlortetroxyd, welches häufig von selbst explodirt. Dieser Versuch erfordert aber sehr große Vorsicht, da die Schwefelsäure dabei herausgeschleudert wird.

### *Erkennung und Bestimmung des Chlors und seiner Verbindungen.*

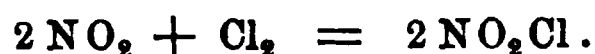
Die Salzsäure erkennt man an ihrem in Salpetersäure unlöslichen Silbersalz und bringt sie als solches zur Wägung. Alle Chlorverbindungen gehen beim Schmelzen mit Ätzkali in Chloride über und können dann in derselben Weise nach dem Ansäuern mit Salpetersäure erkannt und bestimmt werden. Freies Chlor erkennt man außerdem an der Bläuung von Jodkaliumstärkepapier, Hypochlorite an ihrer energischen Bleichwirkung in alkalischer Lösung, Chlorate daran, daß die an sich nicht oxydirenden Lösungen beim Ansäuern mit Salzsäure Chlor entwickeln und energische Oxydationswirkungen zeigen. Besonders charakteristisch für Chlorsäure ist folgendes Verhalten: die mit verdünnter Schwefelsäure (nicht Salzsäure) angesäuerte Lösung wird mit Indigokarmin (sogenannte Indigolösung) blau gefärbt. Die Farbe schwindet beim Stehen in der Kälte nicht, wohl aber sofort, wenn man einen Tropfen wässriger schwefliger Säure zufügt. Die Chlorite unterscheiden sich von den Hypochloriten dadurch, daß sie durch Arsentrioxyd nicht zerstört werden und daher auch nach Zugabe dieser Substanz noch ihre Bleichwirkungen ausüben. Die Perchlorate endlich sind die einzigen Sauerstoffverbindungen des Chlors, welche beim Kochen und Abdampfen mit konzentrierter Salzsäure nicht verändert werden. Außer durch ihre schwer löslichen Alkalisalze (S. 289) läßt sich also die Überchlorsäure auch daran erkennen, daß ein solcher Abdampfrückstand beim Erhitzen auf hohe Temperatur noch Sauerstoff entwickelt und in Chloride übergeht. Freies Chlor titirt man nach Zusatz von Jodkalium mit Thio-sulfat (S. 253).

### Verbindungen des Chlors mit Stickstoff und mit Schwefel.

Das Chlor wirkt zwar nicht auf freien Stickstoff, wohl aber auf seine Verbindungen mit Sauerstoff und mit Wasserstoff ein, wobei sich neue Stoffe bilden, welche Stickstoff, Chlor und außerdem meist noch Sauerstoff oder Wasserstoff enthalten.

Nitryl-  
chlorid.

Das Nitrylchlorid (Nitroylchlorid, Nitroxylchlorid),  $\text{NO}_2\text{Cl}$ , bildet sich durch Vereinigung von Stickstoffperoxyd mit Chlorgas bei höherer Temperatur:

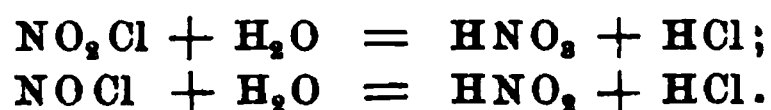


Auch das Stickoxyd vereinigt sich mit Chlorgas direkt nach der Gleichung:



Nitrosyl-  
chlorid.

zu Nitrosylchlorid  $\text{NOCl}$ , welches noch bequemer aus Bleikammerkrystallen (S. 248) durch Erwärmen mit Kochsalz erhalten wird. Diese beiden Chloride sind als Abkömmlinge der Salpetersäure  $\text{NO}_2\text{—OH}$  und der salpetrigen Säure  $\text{NO—OH}$  zu betrachten, entstanden durch Eintritt von Chlor für Hydroxyl. Man betrachtet sie daher als die Chloride der Salpetersäure bzw. der salpetrigen Säure. Solche Säurechloride sind dadurch ausgezeichnet, daß sie mit Wasser meist sehr schnell und lebhaft unter Abspaltung von Chlorwasserstoff und Rückbildung der entsprechenden Säuren reagieren. So geht denn auch das Nitrylchlorid mit Wasser in Salpetersäure, das Nitrosylchlorid in salpetrige Säure über:



Beide Chloride sind gelbe Gase, bei niederer Temperatur gelbrote Flüssigkeiten: das Nitrosylchlorid erstarrt bei weiterer Abkühlung zu blutroten Krystallen, die bei  $65^\circ$  schmelzen. Das Nitrylchlorid siedet bei  $+5^\circ$ , das Nitrosylchlorid bei  $-8^\circ$ .

Königs-  
wasser.

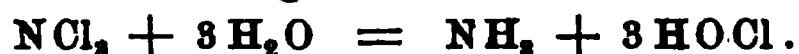
Die Oxychloride des Stickstoffs wirken bei Gegenwart von etwas Wasser auf Metalle sehr lebhaft ein. Man macht davon Gebrauch, indem man durch Mischen von Salzsäure mit Salpetersäure ein Lösungsmittel herstellt, welches wegen seines Gehaltes an Nitrosylchlorid und freiem Chlor sehr viele Metalle zu lösen imstande ist. Da auch der „König der Metalle“, das Gold, durch diese Mischung leicht gelöst wird, hat sie von den Chemikern des Mittelalters den Namen Königs-  
wasser (*aqua regia*) erhalten. Man stellt das Königswasser durch Mischen von 4 bis 6 Teilen konzentrierter Salzsäure mit einem Gewichtsteil Salpetersäure her.

Chlorstick-  
stoff.

Produkte von wesentlich anderm Charakter werden erhalten, wenn man Chlor oder unterchlorige Säure auf Salmiak einwirken läßt.

Während das freie Ammoniak durch Chlor oder unterchlorige Säure in Stickgas verwandelt wird (S. 144 und 151), liefern die Ammoniumsalze bei gleicher Behandlung äußerst explosive Verbindungen, die je nach den Versuchsbedingungen eine wechselnde Zusammensetzung haben, häufig außer Chlor und Stickstoff auch noch Wasserstoff enthalten, aber unter dem Sammelnamen Chlorstickstoff zusammengefaßt werden. Der Stickstoff scheint mit dem Chlor die beiden Verbindungen  $\text{NCl}_3$  und  $\text{NCl}_5$  zu bilden; der genauen Untersuchung dieser Substanzen stand bis jetzt ihre außerordentliche Explosivität im Wege; Dulong, der 1811 den Chlorstickstoff entdeckte, verlor dabei ein Auge und drei Finger; auch Davy und Faraday, obwohl mit der Gefährlichkeit dieses Körpers schon bekannt, trugen bei ihren Untersuchungen 1813 nicht unerhebliche Verletzungen davon. Nach Hentschel lassen sich 10prozentige Lösungen des Chlorstickstoffs in Benzol ohne Gefahr behandeln. Zu ihrer Darstellung versetzt man eine mit Chlor gesättigte 5prozentige Ätznatronlösung (1 Liter) mit überschüssiger 10prozentiger Salmiaklösung (100 ccm) und giebt sofort zu der durch in Tröpfchen ausgeschiedenen Chlorstickstoff getrübbten Flüssigkeit Benzol (120 ccm). Beim sanften Umschütteln wird der Chlorstickstoff vom Benzol aufgenommen.

Chlorstickstoff bildet ein hellgelbes Öl vom spezifischen Gewicht 1,7, welches auf viele, namentlich organische Körper energisch chlorirend einwirkt, wobei durch die Reaktionswärme der Rest des Chlorstickstoffs zu heftiger Explosion veranlaßt wird. Mit Sicherheit bewirkt Terpentinöl sowie Phosphor eine solche Explosion; aber auch Fettsäuren, Staubteilchen u. a. m. können sie leicht hervorrufen; da der Chlorstickstoff außerdem durch Erhitzen sowie durch Stöße explodiert, so ist er in unverdünntem Zustande sehr gefährlich zu handhaben. Er besitzt einen stechenden Geruch; seine Dämpfe greifen die Augen an und erzeugen bei längerer Einatmung schwere Erkrankungen des Kehlkopfes und der Bronchien. In Wasser ist der Chlorstickstoff ziemlich leicht löslich; er spaltet sich in wässriger Lösung teilweise wieder in Ammoniak und unterchlorige Säure:

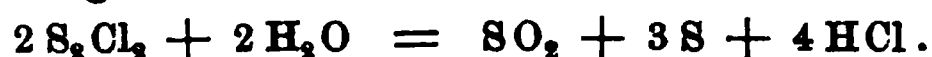


Infolgedessen ist die Wirkung des Chlorstickstoffs in wässriger Lösung auf Arsentrioxyd dieselbe, wie die von drei Molekülen unterchloriger Säure (S. 285). Weil somit die Reaktion zwischen Salmiak und Natriumhypochlorit umkehrbar ist (vergl. S. 135), wird die Bildung des Chlorstickstoffs aus diesen Substanzen erst dann annähernd vollständig, wenn man der Mischung durch Ausschütteln mit Benzol den bereits gebildeten Chlorstickstoff sogleich entzieht. Beim längeren Stehen mit Wasser zersetzt sich der Chlorstickstoff unter Stickgasentwicklung vollständig; man findet schließlich nur Salzsäure und etwas salpetrige Säure im Rückstande. Mit Hydrazin bildet der Chlorstickstoff Stickwasserstoffsäure (S. 191).

Eigen-  
schaften des  
Chlorstick-  
stoffs.

Chlor-  
schwefel.

Der Schwefel verbindet sich mit dem Chlor direkt in mehreren Verhältnissen. Die beständigste dieser Verbindungen ist das Schwefelchlorür,  $S_2Cl_2 = 134,0$ , welches 52,50 Prozent Chlor und 47,50 Prozent Schwefel enthält. Das Schwefelchlorür wird durch Einleiten von Chlorgas in eine Retorte mit geschmolzenem Schwefel dargestellt; es destillirt dabei über und verdichtet sich beim Abkühlen zu einer bei  $180^\circ$  siedenden rotgelben Flüssigkeit von unangenehmem Geruche und dem specifischen Gewicht 1,69. Das Schwefelchlorür ist ein sehr gutes Lösungsmittel für Schwefel, von dem es bei gewöhnlicher Temperatur 67 Prozent aufnimmt; es findet daher technische Anwendung zum Schwefeln (Vulkanisiren) des Kautschuks. Mit Wasser zersetzt es sich nach der Gleichung:



Schwefelchlorür löst bei niederer Temperatur große Mengen von Chlorgas, welche beim Erwärmen der Lösung wieder entweichen. Trotzdem scheint es sich hier nicht nur um eine physikalische Lösung des Gases zu handeln, sondern um eine chemische Vereinigung. Bei  $0^\circ$  gesättigte Lösung von Chlor in Schwefelchlorür hat das specifische Gewicht 1,62 und entspricht in seiner Zusammensetzung einem Schwefeldichlorid  $SCl_2$ ; sie hat eine dunkelrote Farbe. Bei  $-25^\circ$  erhält man eine noch viel chlorreichere Lösung, welche nach der Formel  $SCl_4$  zusammengesetzt ist, also ein Schwefeltetrachlorid darstellt. Die Annahme, daß in dem Schwefeldichlorid und Schwefeltetrachlorid chemische Verbindungen vorliegen, wird durch den Umstand gestützt, daß diese Substanzen mit einigen ungesättigten Kohlenwasserstoffen und mit den Chloriden des Arsens bezw. des Zinns krystallisirende Additionsprodukte bilden. Schwefeltetrachlorid zersetzt sich mit Wasser ohne Schwefelabscheidung:

Thionyl-  
chlorid.Sulfuryl-  
chlorid.

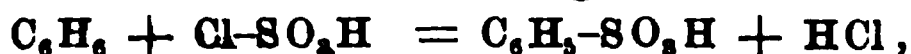
Das Chlorid der schwefligen Säure, Thionylchlorid,  $SOCl_2 = 118,07$ , bildet sich aus Schwefeldioxyd sowie aus Calciumsulfit mit Phosphorpentachlorid und ist eine stechend riechende, bei  $+78^\circ$  siedende Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1,676; das Chlorid der Schwefelsäure, Sulfurylchlorid,  $SO_2Cl_2 = 134,0$ , wird durch Addition von Chlorgas an Schwefeldioxyd dargestellt. Sulfurylchlorid hat ein specifisches Gewicht von 1,67 bei  $20^\circ$  und das Lichtbrechungsvermögen 1,44, siedet bei  $69^\circ$  und dissociirt oberhalb  $160^\circ$  (Pawlewski). Die bequemste Darstellung besteht darin, daß man das Schwefeldioxyd unter Kühlung mit Eis in ein Gefäß leitet, welches Kampfer enthält; es bildet sich eine flüssige Mischung beider Substanzen, in welche man nunmehr Chlorgas einleitet; da der Kampfer dabei unverändert bleibt, so kann die Vereinigung sehr großer Mengen der beiden Gase durch eine kleine Menge von Kampfer vermittelt werden. Ohne eine solche vermittelnde Substanz erfolgt die Vereinigung von Schwefeldioxyd mit Chlorgas nur im direkten Sonnenlicht. Thionylchlorid wie Sulfuryl-

chlorid zersetzen sich mit Wasser leicht, aber ohne besondere Heftigkeit, unter Abspaltung von Chlorwasserstoff und Bildung der entsprechenden Säuren (schweflige Säure bzw. Schwefelsäure).

Die Schwefelsäure enthält als zweibasische Säure zwei Hydroxyle, von denen im Sulfurylchlorid beide durch Chlor ersetzt sind. Wesentlich andere Eigenschaften, als dieses Chlorid der Schwefelsäure, hat deren Halbchlorid, das Sulfuryloxychlorid oder die Chlorsulfonsäure (Schwefelsäuremonochlorhydrin). Die Chlorsulfonsäure  $\text{Cl-SO}_2\text{-OH}$  zersetzt sich mit Wasser sofort unter sehr heftiger Erhitzung, da ihr der Charakter einer der Schwefelsäure nahestehenden, sehr starken einbasischen Säure zukommt, während dem wasserstofffreien Sulfurylchlorid Säureeigenschaften vollkommen abgehen. Sie bildet sich durch direkte Vereinigung von Schwefeltrioxyd mit Chlorwasserstoff



und wird durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in Oleum von 80 Prozent  $\text{SO}_2$  (S. 252) und nachfolgende Destillation gewonnen. Die Chlorsulfonsäure besitzt ein Molekulargewicht von 115,65, enthält 41,20 Prozent Sauerstoff, 30,42 Prozent Chlor, 27,52 Prozent Schwefel, 0,86 Prozent Wasserstoff, siedet bei  $158^\circ$  und besitzt das spezifische Gewicht 1,72 bei  $18^\circ$ . Die Chlorsulfonsäure wirkt auf viele wasserstoffhaltige Substanzen sehr stark sulfurierend ein, wie wir dies bereits bei dem Ammoniak gesehen haben (S. 266); namentlich bei solchen organischen Verbindungen, welche durch die einfache Wirkung der Schwefelsäure nicht in Sulfonsäuren umgewandelt werden, macht man von dieser Eigenschaft der Chlorsulfonsäure Gebrauch. Wählen wir als Beispiel einer solchen sulfurirbaren organischen Substanz das Benzol  $\text{C}_6\text{H}_6$ , so verläuft die Reaktion nach folgendem Schema:



das Benzol löst sich in der Chlorsulfonsäure unter Salzsäureentwicklung auf und beim Eintragen in Wasser erhält man Benzolsulfosäure  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-SO}_2\text{H}$ . In der Technik benutzt man statt reiner Chlorsulfonsäure häufig ein Gemisch von rauchender Schwefelsäure mit geschmolzenem und dann gepulvertem Kochsalz.

Das Chlorid der Pyroschwefelsäure, Pyrosulfurylchlorid  $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ , bildet sich als Nebenprodukt bei der Darstellung des Phosgens (siehe unten bei Kohlenstoff), siedet bei  $146^\circ$  und bildet eine farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit vom spezifischen Gewicht 1,82 bei  $18^\circ$ . Da dieses Chlorid keinen Säurecharakter mehr besitzt, so zersetzt es sich mit Wasser nur langsam.

Das Selen bildet mit Chlor ebenfalls mehrere Verbindungen, die aber eine von den entsprechenden Schwefelverbindungen abweichende Beständigkeit besitzen. Das Selenchlorür ist eine braune, nicht unzersetzt destillirbare Flüssigkeit, das Selentetrachlorid  $\text{SeCl}_4$  bildet gelbe, ganz beständige Krystalle. Das Chlorid der selenigen Säure  $\text{SeOCl}_2$  ist eine bei  $180^\circ$  siedende Flüssigkeit vom spezifischen Gewicht 2,4, die in der Kälte krystallinisch erstarrt und bei  $+10^\circ$  schmilzt.

## Brom.

*Synonyma: Brome (franz.); Bromine (engl.); Бромъ (brom, russ.).*

Zeichen Br. Atomgewicht  $\text{Br} = 79,34$ . Molekulargewicht:  $\text{Br}_2 = 158,68$ . Spezifisches Gewicht des Dampfes bei nicht zu hoher Temperatur (Luft  $= 1$ ): 5,4 (berechnet für  $\text{Br}_2$ : 5,5). Spezifisches Gewicht des flüssigen Broms bei  $0^\circ$  (Wasser  $= 1$ ): 3,187.

Vor-  
kommen.

Das Brom findet sich in der Natur sehr verbreitet, aber nirgends in größerer Menge. Es begleitet das Chlor und kommt wie dieses nicht in freiem Zustande, sondern nur in Verbindung mit Metallen, in Form von Bromiden vor. So enthalten z. B. die Silbererze von Mexico und von Chile neben Chlorsilber auch Bromsilber und fast in jedem natürlichen Salzwasser, sowohl in allen an Chloriden reichen Mineralwässern, als auch im Seewasser lassen sich stets kleine Mengen von Brom nachweisen. Im Wasser des Oceans beträgt dieser Bromgehalt nur 0,008 Prozent, aber in manchen abgeschlossenen Meeresbecken, z. B. im Toten Meere, findet man erheblich mehr davon. Diese Anreicherung hängt nicht allein mit dem höheren Salzgehalt solcher Becken zusammen, sondern ist dadurch verursacht, daß Meerwasser zur Kristallisation gelangt ist, wobei sich die verhältnismäßig schwerer löslichen Chloride abschieden, die Mutterlauge aber mit Bromiden anreicherte. Ähnliche Vorgänge dürften bei vielen Soolquellen und Mineralquellen die Ursache für einen reicheren Bromgehalt sein, wie wir ihn z. B. in der Adelheidsquelle (Heilbrunn in Oberbayern), in den Quellen von Kreuznach (Rheinprovinz), Kissingen (Unterfranken), Bourbonne (Frankreich), Northwich (England), sowie an verschiedenen Stellen Nordamerikas, namentlich in Ohio, finden. Die bromreichsten Salzgemische bilden sich, wenn in der Natur oder in der Industrie die letzten Mutterlaugen vollständig zur Trockne gelangen. — In sehr kleiner Menge scheint das Brom auch im tierischen Körper normal das Chlor in den an Chloriden reichen tierischen Flüssigkeiten zu begleiten; ob dies Vorkommen für den menschlichen Organismus eine wesentliche Bedeutung hat (wie wir dies vom Jod wissen), ist nicht bekannt. Die meisten Seepflanzen und Seetiere enthalten mehr Brom, als dem Bromgehalt des Meeres entspricht.

Darstellung.

Die Darstellung des Broms findet jetzt ausschließlich in Mitteldeutschland und in Nordamerika statt. In Deutschland lehnt sich diese Fabrikation eng an die Stassfurter Karnallitindustrie an (vergl. bei Kalium), deren Endlaugen neben sehr viel Chlormagnesium etwa  $\frac{1}{3}$  Prozent Brom (in Form von Brommagnesium) enthalten, welches durch Chlorgas in Freiheit gesetzt wird.

Einen Apparat, welcher für die Aufarbeitung solcher bromhaltigen Chlormagnesiumlaugen bestimmt ist, zeigt die Figur 143. Der Prozess beruht auf der Einwirkung von Chlor auf die bromhaltige Mutterlauge und

verläuft kontinuierlich. Durch *a* tritt die Chlormagnesiumlauge ein, strömt über die Sandsteinscheibe *b* und verteilt sich durch die durchbohrte Platte *c* gleichmäßig über die ganze Fläche des mit Kugeln angefüllten Turmes *A*. Hier findet die Bromentwicklung statt:



Die zersetzte Lauge fließt durch das Bohr *d* ab und wird durch einen Dampfstrom von den letzten gelösten Mengen Chlor und Brom befreit.

#### *Darstellung von Brom aus Chlormagnesiumlaugen.*

Diesem Dampfstrom, welcher durch das weite Bohr *d* in den Turm *A* aufsteigt, gesellt sich frisches Chlorgas bei, welches in dem Generator *D* entwickelt wird. Das freie Brom entweicht durch das Bohr *e* dampfförmig und kondensiert sich zugleich mit Wasser größtenteils in dem Kondensationstopfe *p*; die hier noch entweichenden Dämpfe werden in dem mit feuchten Eisenfeilspänen gefüllten Gefäße *C* absorbiert.

An Stelle von Chlorgas kann auch eine Mischung von Schwefelsäure und Braunstein verwendet werden, um das Brom aus den Laugen in Freiheit zu setzen; diese Substanzen pflegte man früher immer anzuwenden, wenn es sich darum handelte, aus den Mutterlaugen von der Kochsalzgewinnung aus Meerwasser<sup>1)</sup> oder von der Badesalzdarstellung aus Mineralquellen, oder auch von der Jodgewinnung aus Tang-Aschen das Brom in kleinerem Maßstabe abzuscheiden. Diese kleinen Betriebe sind indess jetzt größtenteils verschwunden.

---

<sup>1)</sup> Eine derartige Saline mit Gewinnung von Brom als Nebenprodukt bestand z. B. auf der Nordseeinsel Wangeroog.



Eigen-  
schaften.

Das Brom ist eine tief rotbraune, in dicken Schichten fast schwarz, in sehr dünnen Schichten und bei durchfallendem Lichte hyazinthrot erscheinende Flüssigkeit von sehr unangenehmem, chlorähnlichem, aber doch eigentümlichem Geruch, scharfem, schrumpfendem Geschmack und sehr ätzender Beschaffenheit. Es siedet bei  $63^{\circ}$  und geht in einen gelbroten Dampf über, welcher bis zu einer Temperatur von etwa  $300^{\circ}$  fast ausschließlich aus Molekülen  $\text{Br}_2$  besteht. Bei höherer Temperatur sind diese zweiatomigen Moleküle unbeständig; sie beginnen zu dissociiren (vergl. S. 41) und bei Weißglut nimmt der Bromdampf bereits ein so anomal großes Volumen ein, daß 40 Volumprocente dieses heißen Dampfes aus den einatomigen Molekülen  $\text{Br}$  bestehen müssen. Auch bei niederer Temperatur lassen sich die zweiatomigen Moleküle des Bromdampfes nach der Gleichung



spalten, wenn man den Dampf der Einwirkung des Lichtes oder des Induktionsfunkenstromes aussetzt; indessen erreicht hier die Dissociation weniger hohe Beträge. Die Farbe des flüssigen Broms, welches sich auch bei gewöhnlicher Temperatur sehr rasch verflüchtigt (seine Dampftension beträgt bei  $18^{\circ}$  bereits 153 mm Quecksilberdruck), hellt sich beim Abkühlen merklich auf, bis das Brom zu einer blätterig-krystallinischen Masse erstarrt. Der Erstarrungspunkt wird außerordentlich verschieden gefunden, je nach der Reinheit des Broms. Der Schmelzpunkt ganz reinen Broms liegt bei  $-7^{\circ}$ , aber schon geringfügige Verunreinigungen drücken ihn außerordentlich stark herab.

Löslich-  
keit; Brom-  
hydrat.

In Wasser ist Brom ziemlich schwer löslich. Die wässrige gesättigte Lösung, die etwa 3 Prozent Brom enthält, ist gelb und wird am Lichte unter Bildung von Bromwasserstoff ganz analog dem Chlorwasser zersetzt. Mit Wasser von einer Temperatur unter  $+4^{\circ}$  in Berührung, bildet das Brom ein rotes, krystallinisches Hydrat, welches erst bei  $+15^{\circ}$  bis  $20^{\circ}$  zersetzt wird und sonach beständiger ist, als das Chlorhydrat (S. 272); seine Zusammensetzung ist anscheinend eine schwankende. In Salzsäure ist das Brom reichlicher löslich als in Wasser: 100 ccm Salzsäure vom specifischen Gewicht 1,15 lösen bei  $12^{\circ}$  36 g Brom. Mit Schwefelkohlenstoff, Chloroform und verflüssigtem Schwefeldioxyd ist das Brom in jedem Verhältnisse mischbar.

Chemisches  
Verhalten.

Das Brom hat in chemischer Hinsicht eine außerordentlich große Ähnlichkeit mit dem Chlor und vereinigt sich gleich diesem mit vielen Metalloiden und den meisten Metallen leicht, bisweilen unter Feuererscheinung; doch ist das Brom in den so entstehenden Verbindungen meist weniger fest gebunden, als das Chlor in den Chloriden. Die Metallbromide, welche im Aussehen und in ihren Löslichkeitsverhältnissen eine große Ähnlichkeit mit den Chloriden besitzen, werden daher durch freies Chlor leicht zersetzt:



Von diesem Verhalten der Metallbromide macht man Gebrauch bei der Darstellung des Broms (vergl. oben). Was die Löslichkeit der Bromide anbetrifft, so ist diese der Löslichkeit der Chloride ähnlich, aber nicht gleich. Die Chloride des Bleies und des Silbers gelten für unlöslich, ebenso deren Bromide. Vergleicht man aber diese Salze mit einander genauer, so zeigt sich, daß sie alle eine gewisse Wasserlöslichkeit besitzen: diese ist bei den Bromiden noch viel geringer, als bei den Chloriden. Die Chloride der Alkalimetalle sind leicht löslich, ihre Bromide noch leichter löslich; die Chloride des Magnesiums und Calciums sind zerfließlich, ihre Bromide noch zerfließlicher.

Unterschiede der Bromide von den Chloriden.

Auch das Brom hat, wie das Chlor, große Neigung, sich mit Wasserstoff zu verbinden, und wirkt daher auf organische Substanzen bei Wasserausschluß meist substituierend (bromierend), bei Gegenwart von Feuchtigkeit aber oxydierend ein. Infolgedessen wirkt das Brom auch desinfizierend und bleichend, letzteres freilich in geringerem Maße als das Chlor. So bildet das Brom z. B. mit Stärkemehl eine charakteristische orangerote Verbindung, so daß also alle stärkemehlhaltigen organischen Stoffe durch Brom nicht gebleicht, sondern orangerot gefärbt werden.

Die physiologischen Wirkungen des flüssigen Broms, des Bromwassers und des Bromdampfes sind äußerst heftige, da freies Brom infolge seiner großen Reaktionsfähigkeit stark ätzend wirkt. Viel milder ist die Wirkung der Bromide, bei denen diese Ätzwirkung fehlt. Bromide können in ziemlich großen Dosen eingenommen werden und zeigen eine spezifische Bromwirkung, die bei der Aufnahme von freiem Brom in den Organismus wegen der kolossalen Ätzwirkung kaum beobachtet werden kann. Diese spezifische Bromwirkung besteht in einer Herabsetzung der Nerventhätigkeit und Gehirnthätigkeit, welche zum Schläfe disponiert. Diese Wirkungen, welche, wenn auch in weniger auffallender Weise, durch Eingabe von Chloriden in großen Mengen (Seebäder, Salzlufte) ebenfalls erzielt werden können, sind zweifellos bei den Verbindungen des Broms in viel stärkerem Maße ausgeprägt, als bei denjenigen des Chlors, wenigstens wenn wir von den organischen Chloriden (Chloräthyl, Chloroform) absehen.

Physiologische Wirkung: Ätzwirkung freien Broms.

Spezifische sedative Wirkung der Bromide.

Von Brom werden überhaupt im Jahre etwa 900 Tonnen erzeugt, davon zwei Drittel in den Kaliwerken Mitteldeutschlands. Die Kalifabriken und Kalisalzbergwerke in Staßfurt-Leopoldshall, Neu-Staßfurt, Bernburg, Westeregeln, Aschersleben und Vienenburg sind gegenwärtig die einzigen Fabrikationsstätten von Brom in Europa. Der Absatz dieser Bromfabriken für 1896 betrug  $470\frac{1}{2}$  Tonnen, im Jahre 1897  $490\frac{1}{2}$  Tonnen; die Produktion könnte noch wesentlich erhöht werden, wenn der Bedarf an Brom wüchse. Im Übrigen existiert eine Bromfabrikation nur noch in den Vereinigten Staaten von Nordamerika, welche sich erst in den letzten Jahren nach dem Vorbilde der deutschen Fabriken einigermaßen entwickelt hat.

Produktion.

Brom kann nur in Glasflaschen versandt werden, was bei der aggressiven Natur dieser Flüssigkeit mit großen Unbequemlichkeiten

Versand und Verwendung.

*Bromum  
solidifica-  
tum.*

verbunden ist. Die Hauptmenge des Broms, welche als Ausgangsmaterial für Bromnatrium und Bromkalium dienen soll, wird daher am Fabrikationsorte schon in festes wasserhaltiges Bromeisen übergeführt, welches gefahrlos versandt werden kann. Wo Brom als Desinfektionsmittel verwendet werden soll, bringt man es nach Frank auch dadurch in eine handliche feste Form, daß man das flüssige Brom von poröser Kieselsäure (natürlichem Kieselgur) aufsaugen läßt und dieses „feste Brom“ (*Bromum solidificatum*) in Stangenform in den Handel bringt. Eine große Menge von Brom wird aber in Form von Bromiden (Natriumbromid, Kaliumbromid, Rubidiumbromid) als Beruhigungsmittel genossen. Ferner ist der Verbrauch für photographische Trockenplatten (Bromsilbergelatineplatten), sowie für organische Brompräparate nennenswert. Diese organischen Brompräparate (Bromoform, Bromäthyl, bromierte Phtaleine) finden in der Chemie der Farbstoffe und der medizinischen Präparate teils als Zwischenprodukte, teils als Endprodukte Anwendung.

*Experi-  
menta.*

*Nachweis.*

Um die Flüchtigkeit des Broms zu zeigen, giebt man einen Tropfen davon in einen großen leeren Glaskolben von weißem Glase, wobei sich derselbe sehr rasch mit Bromdampf erfüllt. Läßt man Bromdampf auf Stärkekleister einwirken, der sich in einer Proberöhre befindet, so nimmt die Stärke eine schön orangerote Färbung an. Um endlich zu zeigen, daß das Brom aus seinen Metallverbindungen durch Chlor ausgetrieben wird, leitet man in eine wässrige Lösung von Bromkalium oder Bromnatrium Chlorgas, wodurch die Flüssigkeit eine gelbe Farbe von aufgelöstem freiem Brom annimmt. Schüttelt man hierauf mit Äther, so nimmt er das Brom auf, färbt sich daher orange und die untenstehende Flüssigkeit wird farblos. Auf diese Weise kann das Brom in allen löslichen Brommetallen nachgewiesen werden, wobei man sich anstatt des Chlorgases auch des Chlorwassers bedienen kann, welches man in nicht zu großem Überschuß der zu untersuchenden Lösung zugiebt. Ferner übergießt man etwas Bromnatrium in einem trockenen Reagirrohre mit konzentrierter Schwefelsäure und beobachtet die bei gelindem Erwärmen auftretenden Erscheinungen (vergl. S. 303 und 310).

*Prüfung und  
Reinigung.*

Das käufliche Brom enthält meist Chlor (in Form von Chlorbrom), welches durch Rektifikation über etwas Bromeisen oder Bromkalium sehr vollständig entfernt werden kann. Schwer ist dagegen ein jodhaltiges Brom zu reinigen; ein solches wird am besten verworfen, da die Kaliindustrie stets absolut jodfreies Brom zu liefern imstande ist, weil Jod in ihren Ausgangsmaterialien ganz fehlt. Organische Substanzen im Brom erkennt man durch Lösen in Natronlauge, wobei sie in bromoformartig riechenden Tropfen zurückbleiben; durch sorgfältige Rektifikation sind sie als schwerer flüchtig zurückzuhalten.

*Geschicht-  
liches.*

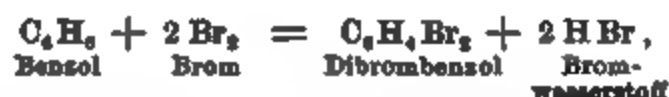
Das Brom wurde 1826 von Balard in Montpellier in den Mutterlaugen der Meerwasserindustrie aufgefunden, später aus Kelp (vergl. bei Jod) als Nebenprodukt des Jods, aus Salinenmutterlaugen und dann erst aus Meerwassermutterlaugen technisch dargestellt. 1864 nahm Frank die Verarbeitung der Carnallit-Endlaugen in Angriff; diese Stassfurter Methode ist zur Verarbeitung bromreicher Salinenmutterlaugen auch nach Nordamerika übertragen worden.

**Bromwasserstoff, HBr.**

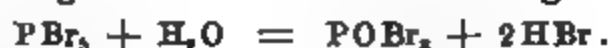
*Synonyma: Acidum hydrobromicum; Acide hydrobromique (franz.); Hydrobromic acid (engl.); Бромисто-водородная кислота (bromisto-wodorodnaja kislota, russ.).*

Molekulargewicht  $\text{HBr} = 80,34$ . Schmelzpunkt  $-87^\circ$ , Siedepunkt  $-73^\circ$ .  
 Absolutes Gewicht: 1 Liter wiegt unter Normalbedingungen 3,6167 g. Prozen-  
 tische Zusammensetzung: 98,76 Prozent Brom, 1,24 Prozent Wasserstoff.  
 Zusammensetzung nach dem Volumen: 100 ccm enthalten 50 ccm Wasser-  
 stoff und 0,8572 g Brom.

Bromwasserstoff bildet sich in derselben Weise wie Chlorwasser- Bildung  
 stoff durch Vereinigung von Brom mit Wasserstoff, durch Einwirkung  
 von Brom auf Kohlenwasserstoffe (am besten bei Gegenwart von Eisen-  
 bromür):



und durch Zersetzung von Bromiden durch wenig Wasser:



Auch durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Bromide bildet  
 sich Bromwasserstoff, das Gas läßt sich aber auf diese Weise nicht  
 darstellen, weil es sich in verdünnter Schwefelsäure sehr leicht auflöst,  
 auf konzentrierte aber im Gegensatze zum Chlorwasserstoff chemisch  
 einwirkt (vergl. S. 310).

Zur Darstellung des Bromwasserstoffgases bedient man sich des in Darstellung  
 Figur 144 abgebildeten Apparates. In den Kolben giebt man 100 g trockenes von Brom-  
 Benzol und einige Gramm wasserstoff-  
 wasserfreies Eisenbromür gas.  
 (in Ermangelung von  
 Eisenbromür kann man  
 auch sehr feines Eisen-  
 pulver oder Aluminium-  
 pulver anwenden) und läßt  
 durch den zu einer feinen  
 Spitze ausgezogenen Hahn-  
 trichter allmählich 135 ccm  
 Brom eintropfen. Die Mi-  
 schung erwärmt sich so-  
 fort und muß daher, da-  
 mit kein Benzol oder Brom  
 überdestilliert, in kaltes  
 Wasser eingestellt werden;  
 ist erst die Hälfte des  
 Broms zugetropft (Bildung  
 von Monobrombenzol), so  
 verläuft die Reaktion so ruhig, daß diese Vorsicht nicht mehr notwendig  
 ist. Um das in sehr gleichmäßigem Strome entwickelte Gas von mit-  
 gerissenen Benzoldämpfen und Bromdämpfen vollständig zu befreien, dient  
 das an den Kolben angeschlossene U-Rohr (Figur 144). Die erste Hälfte  
 dieses Rohres wird mit Eisenbromid,  $\text{FeBr}_3$ , angefüllt, die zweite mit

*Darstellung von Bromwasserstoffgas.*

Anthracen, einem festen Kohlenwasserstoffe. Das Eisenbromid bindet sofort etwa übergehendes Benzol, das Anthracen dagegen jede Spur von Bromdampf, welche das Gas gelblich färbt.

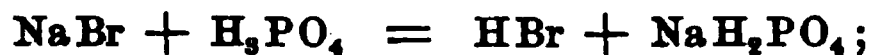
Darstellung  
wässriger  
Brom-  
wasserstoff-  
säure.

Zur Darstellung wässriger Bromwasserstoffsäure leitet man das Gas in einen Kolben und giebt mit Hülfe einer Spritzflasche nach und nach kleine Mengen von Wasser hinzu; in dieser Weise vermeidet man das Zurücksteigen des Wassers in den Entwicklungsapparat, welches unfehlbar eintritt, wenn man das Gasleitungsrohr direkt in reines Wasser eintauchen läßt. Um eine ganz konzentrierte wässrige Lösung des Gases zu erhalten, muß man den Kolben in einer Kältemischung aus Schnee und Kochsalz abkühlen; bei so niedriger Temperatur nimmt das Wasser außerordentlich große Mengen des Gases auf.

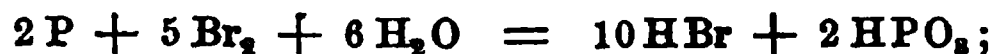
Verdünnte wässrige Lösungen von Bromwasserstoff lassen sich auch einfach dadurch erhalten, daß man flüssiges Brom mit dem zehnfachen Gewichte Wasser übergießt, in die Mischung Schwefelwasserstoffgas bis zur Entfärbung einleitet, zur Entfernung des überschüssigen Schwefelwasserstoffs zum Sieden erhitzt und vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltriert:



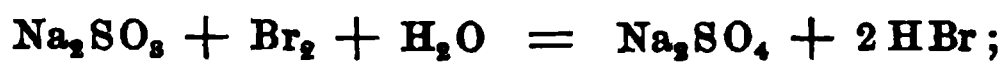
Ältere, weniger empfehlenswerte Methoden zur Darstellung von Bromwasserstoff sind: Zersetzung von Bromiden mit konzentrierter Phosphorsäure:



Einwirkung von Brom auf roten Phosphor bei Gegenwart von wenig Wasser:



Einwirkung von Brom (10 ccm) auf Natriumsulfit (60 g) und wenig Wasser (10 ccm):



endlich Destillation von Bromnatrium (50 g) mit einer Mischung von Schwefelsäure (50 g) und Wasser (25 ccm); nach der letzten Methode kann nur eine wässrige Säure erhalten werden.

Eigen-  
schaften.

Das Bromwasserstoffgas unterscheidet sich von dem ihm sehr ähnlichen Chlorwasserstoff zunächst durch seine Schwere. Auch die wässrige Säure ist durch ein sehr hohes spezifisches Gewicht ausgezeichnet. Eine 10 prozentige Säure hat bereits das spezifische Gewicht 1,075, eine 20 prozentige 1,16, eine 30 prozentige 1,25, eine 40 prozentige 1,39 und die bei Zimmertemperatur gesättigte Säure, welche nahezu 50 Prozent Bromwasserstoff enthält, ist mehr als  $1\frac{1}{2}$  mal so schwer als Wasser (spezifisches Gewicht 1,52). Die in der Kälte mit dem Gase gesättigte Säure (vergl. oben) ist noch erheblich reicher an Bromwasserstoff, enthält bei einem spezifischen Gewichte 1,78 im Kubikcentimeter 1,46 g Bromwasserstoff und entspricht annähernd der Formel:



Erwärmt man eine solche konzentrierte Säure, so verhält sie sich analog der konzentrierten Salzsäure (S. 282); sie giebt Bromwasserstoffgas ab und siedet dann konstant bei  $126^\circ$ . Die bei dieser Temperatur übergehende Säure enthält 48,2 Prozent HBr und zeigt ein spezifisches Gewicht von 1,49 bei  $14^\circ$ , ist aber keine chemische Verbindung, was schon daraus hervorgeht, daß die Zusammensetzung des Destillates

eine andere wird, sobald man, statt unter dem Normaldrucke von 760 mm, bei vermindertem oder erhöhtem Drucke destilliert. In der Kälte scheidet die konzentrierte Bromwasserstoffsäure bisweilen ein Hydrat vom Schmelzpunkt  $-11^{\circ}$  krystallinisch ab, welches der Zusammensetzung  $\text{HBr} + 2\text{H}_2\text{O}$  entspricht.

Auch das wasserfreie Bromwasserstoffgas läßt sich in fester und flüssiger Form erhalten; der Schmelzpunkt liegt aber bereits bei  $-87^{\circ}$ , der Siedepunkt bei  $-73^{\circ}$ .

Physikalische Konstanten des Bromwasserstoffgases.

Das Gas wie die wässrige Säure röten Lackmuspapier selbst in größter Verdünnung sehr energisch und gleichen in chemischer Hinsicht der Salzsäure so vollkommen, daß es nur nötig ist, die wenigen Punkte hervorzuheben, in denen sich die Bromwasserstoffsäure von der Chlorwasserstoffsäure unterscheidet. Entsprechend dem höheren Molekulargewichte des Bromwasserstoffs verbraucht eine Bromwasserstoffsäure zur Neutralisation eine viel geringere Alkalimenge, als eine Salzsäure von gleichem spezifischem Gewicht. Ferner neigt die Bromwasserstoffsäure zur Gelbfärbung, da sie reduzierende Eigenschaften besitzt und durch Abgabe von Wasserstoff an reduzierbare Substanzen leicht der Zersetzung anheimfällt, wobei sich freies Brom bildet. Auch die Verbindungen der Bromwasserstoffsäure mit Basen, welche unter Wasseraustritt entstehen, die Bromide der Metalle, sind öfters gefärbt, im Gegensatz zu den meist ganz farblosen Chloriden. So hat z. B. das Bromsilber eine deutlich gelbliche Färbung, während Chlorsilber im reinen Zustande vollkommen weiß ist. Gegen Chlorgas oder Chlorwasser verhält sich die freie Bromwasserstoffsäure genau so, wie die Metallbromide (S. 297), sie wird zersetzt nach der Gleichung:

Chemisches Verhalten.



Auch konzentrierte Schwefelsäure oxydirt den Bromwasserstoff zu freiem Brom (vergl. S. 310):



Dies ist der Grund, weshalb man Bromwasserstoffgas nicht aus Bromiden mit Schwefelsäure darstellen kann (S. 300).

### Verbindungen des Broms mit Sauerstoff und mit Hydroxyl.

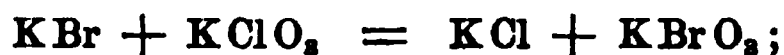
Während die Verbindung des Broms mit Wasserstoff weniger beständig ist als die Salzsäure, sind die Oxysäuren des Broms, obwohl im Übrigen in der Zusammensetzung wie im Verhalten den entsprechenden Chlorverbindungen analog, nicht in dem Maße zum Zerfall geneigt. Das Brom hat eine etwas stärkere Affinität zum Sauerstoff als das Chlor.

Durch Einwirkung von Brom auf Quecksilberoxyd bei Gegenwart von Wasser erhält man eine ungefähr 8 prozentige Lösung von unterbromiger Unterbromige Säure.



Säure, welche sich im luftverdünnten Raume bei etwa 40° ohne Zersetzung destilliren läßt. Ihre Alkalisalze entstehen leicht durch Lösen von Brom in kalter Alkalilauge und finden in der analytischen Chemie als Oxydationsmittel (z. B. zur Überführung von Chromhydroxyd in Chromsäure), in der organischen Chemie als Bromierungsmittel (Darstellung von Eosin aus Uranin von Zimtsäure und Bromoform aus Benzalaceton), in der Textilindustrie hier und da auch als Bleichmittel Verwendung.

**Bromsäure.** Chlormonoxyd oxydirt Brom bei Gegenwart von Wasser zu Bromsäure  $\text{HBrO}_3$ , welche aber im wasserfreien Zustande nicht bekannt ist, in wässriger 50 prozentiger Lösung eine farblose, geruchlose, stark saure und stark oxydirende Flüssigkeit darstellt. Ihre Salze entstehen, außer durch Erhitzen der Hypobromite, auch beim Schmelzen von Bromiden mit Chloraten:



diese Umsetzung zeigt recht deutlich, daß das Brom eine größere Neigung zur Verbindung mit Sauerstoff hat, als das Chlor. Die Bromate sind recht beständig und zeigen keine Neigung, in Perbromate überzugehen; die Überbromsäure ist daher eine kaum bekannte Verbindung.

### Brom mit Stickstoff, Schwefel, Selen und Chlor.

**Bromstickstoff.** Brom bildet mit Ammoniaksalzen bei Gegenwart von Wasser, ebenso wie das Chlor, explosive Verbindungen. Auch durch Einwirkung einer wässrigen Lösung von Bromkalium auf Chlorstickstoff wird ein explosives dunkelrotes Öl erhalten, dessen Dampf die Schleimhäute stark angreift; man spricht dieses Öl als Bromstickstoff an. Harmloserer Natur sind die Verbindungen des Broms mit Stickoxyd und Stickstoffdioxyd, das Nitrosylbromid  $\text{NOBr}$  (Siedepunkt  $-2^\circ$ ) und das Nitrylbromid  $\text{NO}_2\text{Br}$ , dunkle, nicht unzersetzt destillirbare Flüssigkeiten.

**Bromschwefel.** Schwefel löst sich in flüssigem Brom unter geringer Wärmeentwicklung; die tiefrote Flüssigkeit siedet nicht konstant, aber die bei etwa 200° übergehenden Partien entsprechen der Zusammensetzung  $\text{SBr}$ . Sehr lebhaft, unter starker Erhitzung wirkt Selen auf das Brom ein. Das Selenbromür  $\text{SeBr}$  ist eine dunkle, nicht unzersetzt flüchtige Flüssigkeit, das Selentetrbromid  $\text{SeBr}_4$  krystallisirt dagegen aus Schwefelkohlenstoff in orangeroten Krystallen.

**Chlorbrom.** Leitet man Chlorgas bei 0° in flüssiges Brom ein, so bildet sich Chlorbrom der Zusammensetzung  $\text{BrCl}$  als eine rotbraune, leicht bewegliche Flüssigkeit, welche in der Farbe lange nicht so dunkel ist, als freies Brom. Bei  $+10^\circ$  dissociirt das Chlorbrom.

## Jod.

*Synonyma: Jodum (lat.); Iode (franz.); Iodine (engl.); йодъ (iod, russ.).*

Zeichen J. Atomgewicht:  $J = 125,89$ . Molekulargewicht:  $J_2 = 251,78$ . Specifisches Gewicht des festen Jods bei 17° (Wasser = 1): 4,95. Dampfdichte (Luft = 1): 8,65 bei mittlerer Temperatur, 5,0 bei 1500° (berechnet für  $J_2$  8,77, für J 4,4).

**Vorkommen.** Das Jod ist ein ungemein verbreitetes Element, findet sich jedoch, abgesehen von einer Quelle Woodhall Spa bei Lincoln (Vereinigte



Staaten), welche von freiem Jod braun gefärbt ist, anscheinend nie in freiem Zustande. Nirgends tritt das Jod in sehr reichlichen Mengen auf, und gerade diejenigen Mineralien, welche wie das Jodsilber, Jodquecksilber, Jodblei einen hohen prozentischen Jodgehalt besitzen, kommen wegen ihrer außerordentlichen Seltenheit als Quelle für die Bereitung des Jods gar nicht in Frage. Hervorragend durch ihren Gehalt an Jodaten (durchschnittlich 0,05 Prozent J) sind die Natronsalpeterlager in Chile und Peru. Von gesteinsbildenden Mineralien, in denen kleinere Jodmengen aufgefunden worden sind, sind z. B. die Steinkohlen, der Kalkstein bei Lyon, der bituminöse Liasschiefer in Württemberg zu nennen.

Fast in jedem Steinsalze lassen sich Spuren von Jod nachweisen, daher wurde es auch in vielen Salzsoolen und in unzähligen Mineralwässern, meist aber nur in sehr winzigen Mengen, aufgefunden. Balard hat das Jod im Mittelmeer, Pfaff in dem Wasser der Ostsee nachgewiesen.

Davy und andere namhafte Naturforscher hatten bei den diesbezüglichen Untersuchungen von Meerwasser kein positives Ergebnis erhalten können und im ersten Viertel des 19. Jahrhunderts befand man sich gegenüber der Frage nach dem Ursprunge des Jodgehaltes der *Fucus*- und *Ulva*-Arten, sowie vieler anderer Seegewächse, ebenso der Spongien, Austern und sonstiger tierischer Meeresprodukte (z. B. Leberthran), in grosser Ungewissheit. Man höre Berzelius: „Dass sich Jod, als einer der einfachen Körper betrachtet, in organischen Körpern findet, ohne in denjenigen zu sein, von welchen jene zu ihrem Wachstum die Urstoffe nehmen, verdient gewiss der Gegenstand genauer Untersuchungen zu werden.“

Die leicht löslichen Jodverbindungen des Meerwassers reichern sich merkwürdigerweise in den Tangen und Schwämmen an (vergl. das analoge Verhalten des Broms, S. 296). Erst im Jahre 1895 ist durch die Untersuchungen von Vogel, W. Marshall und Fr. Hundeshagen die Ursache davon bekannt geworden. Es hat sich herausgestellt, dass das Jod der Meeresorganismen in Form komplexer jodhaltiger Kohlenstoffverbindungen aufgespeichert wird. Gewisse seltene Spongien — sogenannte Jodospongien — sämtlich tropische oder subtropische Hornschwämme aus den Familien der Aplysiniden und Spongiden, weisen nach den Analysen von Hundeshagen den hohen Jodgehalt von 8 bis 14 Prozent auf und sind reich an „Jodospongine“, einer organischen Verbindung, die bei der Spaltung Tyrosin liefert und den Albuminoiden zugerechnet wird.

In dem Masse, als man die Bedeutung des Jods als Heilmittel erkannte, stieg auch das Interesse an dem Nachweise des Jods in der belebten und unbelebten Natur. Die Runkelrübe, die sich in mancher Beziehung als Feinschmecker erwiesen hat<sup>1)</sup>, ja selbst das Holz der

---

<sup>1)</sup> Die Rübe vermag auch andere seltene Elemente aufzuspeichern, die sich im gedüngten Boden in minimalen Mengen vorfinden. Nachgewiesen ist dies vom Rubidium und vom Vanadin.

Waldbäume und die daraus gewonnene Pottasche (Fehling), auch mancher Torf zeigten bei genauer Prüfung etwas Jod. Auch in einigen Vertretern der Süßwasserfauna (Frosch, Krebse) und dem Sekret eines Tausendfüßlers, nämlich dem gelben Saft des *Julus foetidissimus*, fand man das schwere Halogen.

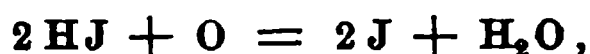
Den Höhepunkt erreichte die Jagd nach dem Jod um die Mitte unseres Jahrhunderts, als Marchand und fast gleichzeitig Chatin es im süßen Wasser, im Regenwasser, sowie im Schnee gefunden haben wollten, und Chatin sogar an das kühne Unternehmen ging, den Jodgehalt der Luft quantitativ zu bestimmen. Nach seinen Angaben enthält die Luft von Paris in 4 cbm  $\frac{1}{500}$  mg Jod, die vom Menschen eingeatmete Luft nur den fünften Teil dieses winzigen Betrages, die Luft gewisser abgeschlossener, walddreicher Gebirgstäler (in denen die Vegetation das Jod absorbiert) hingegen keine Spur Jod. Die Angaben Chatin's machten das allergrößte Aufsehen wegen der weitgehenden Schlüsse, die sich aus seinen Resultaten ziehen ließen und die er 1851 in „die Lehre vom normalen Jod“ zusammenfasste. Bald aber mehrte sich die Zahl derjenigen, welche nicht imstande waren, die von Chatin angegebenen Befunde zu bestätigen, seine Gegner gewannen die Oberhand und zehn Jahre später galt es für ausgemacht, daß Chatin ein unzuverlässiger Beobachter sei, dessen Angaben keinerlei Berücksichtigung verdienten. Als nun aber, ein halbes Jahrhundert später, durch die Beobachtungen Baumann's (siehe unten) die Angaben Chatin's in einem ganz neuen Lichte erschienen, sind sie wiederholt und bestätigt worden. Gautier fand 1899 Jod in der Luft, aber nicht in Form von Jodiden, sondern als jodhaltige organische Materien, in Form von Sporen. Auch Meerwasser enthält nach seinen Untersuchungen gar kein Jodnatrium, wohl aber 2,3 bis 2,4 mg organisches Jod im Liter, und zwar 1,8 mg gelöst, den Rest suspendiert.

Nachdem bereits seit einigen Jahren die heilkräftigen Wirkungen des Genusses der Schilddrüse (*Thyreoidea*) den Gegenstand eifrigen Studiums bilden, namentlich seitdem Emminghaus und Reinhold dieses Organ mit Erfolg gegen Kropf eingegeben haben, hat E. Baumann im Jahre 1895 den wirksamen Bestandteil der Hammelschilddrüse isoliert. Dieser wirksame Stoff ist in der Drüse nur zu etwa 0,2 Prozent enthalten und zeigt die Eigenschaften eines Phenols; er löst sich in Natronlauge und wird durch Säuren wieder gefällt. Bemerkenswert ist seine große Beständigkeit gegen siedende 10 prozentige Schwefelsäure, die Intensität seiner physiologischen und pharmakologischen Wirkung (Dosis wenige Milligramme) und vor Allem sein sehr beträchtlicher Jodgehalt, der zu der Benennung Thyrojodin Veranlassung gegeben hat. Ein mehrfach gereinigtes Thyrojodin gab bei der Analyse 9,3 Prozent Jod. Das Thyrojodin kommt mit Milchzucker verdünnt in den Handel. Das Medikament ist so eingestellt, daß sein Jodgehalt (0,03 Prozent) etwa dem mittleren Jodgehalt frischer Schilddrüsen entspricht.

Der Thyrojodingehalt der Schilddrüse bei Tieren und Menschen ist von der Nahrung sehr abhängig. Seefische, Runkelrübenfutter vermehren ihn; nach einer Jodkur kann der Jodgehalt der Drüse auf das 10- bis 20fache des normalen steigen und sich längere Zeit auf dieser Höhe halten. In Kropfgegenden, z. B. bei Freiburg in Baden, sind die Schilddrüsen meist geschwollen und sehr jodarm.

Drechsel hat aus Korallen eine krystallisierte Jodverbindung der Formel  $C_4H_9NJO_2$  erhalten, welche er als Jodgorgosäure bezeichnet. Das Jod ist in dieser Substanz, wie auch im Thyrojodin, sehr fest gebunden.

Freies Jod bildet sich bei der Einwirkung oxydirender Agentien Bildung auf Jodwasserstoff (auf Jodide in saurer Lösung):



durch Einwirkung von Chlor auf Jodide:



und durch Reduktion der Jodate mit der berechneten Menge schwefliger Säure:



Das letztgenannte Verfahren ist das augenblicklich gebräuchliche, da Darstellung. die Mutterlaugen der Chilispeterfabrikation in Tarapaca mit einem Durchschnittsgehalte von 22 Prozent Natriumjodat das Hauptausgangsmaterial für die Jodgewinnung bilden. Wo die Apparatur zur Gewinnung freien Jods sich nicht gut aufstellen läßt, reduziert man weiter bis zu Jodwasserstoff und fällt durch gleichzeitigen Zusatz von Kupfervitriol das Jod in Form unlöslichen Kupferjodürs  $CuJ$  aus:



Das gefällte Rohjod gelangt zum Versand und wird meist erst in Europa durch Sublimation (vergl. S. 317) gereinigt; das Kupferjodür läßt sich noch bequemer transportieren und bildet daher bei solchen Fabrikationsstätten, welche sich noch in den Anfängen befinden (z. B. auf Java), die übliche Versandform. Am Bestimmungsorte pflegt man es nicht auf freies Jod, sondern direkt auf Jodsalze zu verarbeiten (vergl. bei Jodkalium).

Das Jod ist bei gewöhnlicher Temperatur starr, von grauschwarzer Farbe, undurchsichtig, metallglänzend und erscheint gewöhnlich in Blättchen; doch bildet es auch zuweilen Rhombenoktaëder (Figur 145

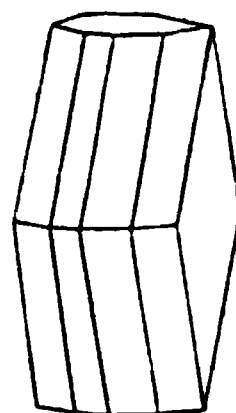
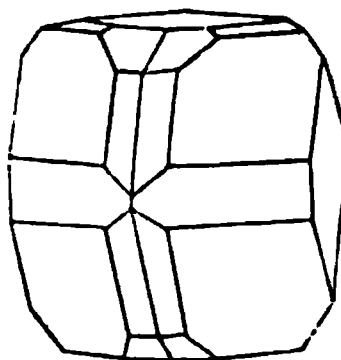
und 146). Es ist weich, leicht zerreiblich, sehr schwer und besitzt einen eigentümlichen Geruch. Es ist so flüchtig, daß es schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich schnell verdampft, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Es schmilzt bei  $114^\circ$ , siedet bei  $184^\circ$  und verwandelt sich dabei in einen tiefvioletten Dampf, der sich bei der Abkühlung

wieder zu glänzenden, graphitartigen Krystallen verdichtet. Jod ist daher sublimierbar und giebt zugleich ein Beispiel dafür, daß ein Körper mit einem verhältnismäßig hohen Siedepunkte eine so bedeutende Dampftension besitzen kann, daß er sich allmählich auch bei gewöhnlicher Temperatur vollständig verflüchtigt. Es schmeckt scharf und färbt die Haut bräunlichgelb. In Wasser ist es in sehr geringer Menge löslich, ungefähr  $\frac{1}{7000}$ . Die wässrige Lösung ist gelb. Wasser dagegen, welches Jodkalium oder Jodwasserstoff aufgelöst enthält,

Eigen-  
schaften.

Fig. 145.

Fig. 146.



Jodkrystalle.

Jod ist  
sublimierbar.

Löslichkeit.

nimmt viel reichlichere Mengen von Jod mit dunkelbrauner Farbe auf, wovon man in der analytischen Chemie und in der Pharmacie Gebrauch macht (Lugol's Jodauflösung enthält auf 30 g Wasser 1,875 g Jodkalium und 1,25 g Jod).

Auch Wasser, welches Salze überhaupt enthält, wie namentlich Salmiak und salpetersaures Ammonium, löst Jod reichlicher auf, als reines Wasser. Die wässrige Auflösung des Jods wirkt nicht bleichend, zersetzt sich aber allmählich, ähnlich dem Chlorwasser, unter Bildung von Jodwasserstoffsäure. Bei niedriger Temperatur giebt Jod mit Wasser kein Hydrat.

Jodtinktur.

In Alkohol und Äther löst sich das Jod mit Leichtigkeit auf; diese Lösungen führen den Namen Jodtinktur und besitzen eine dunkelbraune Farbe. Sehr gute Lösungsmittel für Jod sind ferner Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Diese lösen es mit höchst intensiver, schön violetter Farbe auf; die Färbung tritt auch bei der geringsten Spur noch deutlich ein, und es wird dadurch Schwefelkohlenstoff oder Chloroform zu einem sehr empfindlichen Reagens auf Jod.

Jod löst sich in Schwefelkohlenstoff mit violetter Farbe,

In seinem chemischen Verhalten ist das Jod ähnlich dem Chlor und Brom. Es verbindet sich direkt mit Phosphor, Schwefel und mit den Metallen. Die Jodmetalle sind zuweilen von ausgezeichnet schöner Färbung. Auch zu Wasserstoff verhält es sich analog dem Chlor und Brom, bindet ihn aber schwächer als diese, es wird daher aus seinen Verbindungen mit Metallen und Wasserstoff durch Chlor und Brom abgeschieden. Umgekehrt dagegen treibt Jod (und ebenso, nur noch energischer, wirkt Chlorjod) Brom und Chlor aus ihren Sauerstoffsäuren aus. Stärkemehl wird durch Jod intensiv blau gefärbt. Eine geringe Menge Jod reicht hin, um eine große Menge Stärke blau zu färben, und es ist daher die Stärke ein sehr empfindliches Reagens auf Jod, d. h. ein sehr empfindliches Mittel zu seiner Erkennung.

und giebt mit Stärke blaue Jodstärke.

Physiologische Wirkung.

Hinsichtlich der Wirkung des Jods ist ebenso wie beim Brom zwischen der Ätzwirkung des freien Jods und der spezifischen Jodwirkung zu unterscheiden, welche am besten bei Eingabe von Jodiden beobachtet werden kann. Die Jodsalze verursachen eine starke Beschleunigung des Stoffwechsels und rufen in großen Dosen katarhalische Entzündung der Schleimhäute (Jodschnupfen), bei längerem Gebrauch auch nervöse Störungen hervor. Charakteristisch für die Wirkung der Jodsalze ist, daß sie Drüsenanschwellungen beseitigen, aber auch Schwund des Fettes und der drüsigen Organe herbeiführen. Ein Teil dieser Wirkungen, speciell diejenigen gegen Kropf und Myxoedem, beruht darauf, daß durch die Eingabe von Jodsalzen die Bildung des für die wichtigsten Lebensfunktionen bedeutsamen Thyro-jodins in der Schilddrüse erleichtert wird.

Verwendung.

Die Hauptmenge des produzierten Jods findet in Form von freiem Jod oder in Form von Jodiden (Jodkalium, Jodrubidium, Jodnatrium) Anwendung als Arzneimittel. Außerdem wird Jod in der chemi-

schen Technik zur Darstellung von Jodoform, Jodol, Jodmethyl, Jodäthyl und Jodwasserstoffsäure verwendet.

Nachdem Orfila das Jod in größeren Dosen als giftig erkannt hatte, bürgerte es sich in den dreißiger Jahren in den Arzneischatz ein. „Das Jod“, so schreibt Berzelius im Jahre 1833, „ist in neuerer Zeit als ein sehr heroisches Heilmittel erkannt worden.“ Coindet hatte es gegen Kropf empfohlen und beobachtet, daß es die pathologischen und physiologischen Drüsenanschwellungen zum Schwinden bringt.

Die Erkenntnis dieser Heilwirkungen gab in den dreißiger Jahren Veranlassung zur Fabrikation des Jods, die sich zuerst in Glasgow (Schottland) sowie in Cherbourg und Brest (Frankreich) entwickelte, anfangs der siebziger Jahre aber an Chile abgegeben wurde. Im Jahre 1868 brachte die Société nitrière zu Tarapaca die ersten 15 000 kg südamerikanisches Jod auf den europäischen Markt, gab aber die Darstellung wieder auf. Den schwierigen Verhältnissen, unter denen damals die Chilisalpeterfabriken auf den wüsten Salzplateaus der Cordilleren arbeiteten, entsprach es besser, das Jod als Cuprosalz unlöslich abzuscheiden und in dieser bequemen Form in den Handel zu bringen. Dies geschah durch G. Langbein. 1873 kamen 15 000, 1874 schon 50 000 kg Jodkupfer übers Meer; damit war die Tangverarbeitung schon geschlagen, denn die größte Glasgower Fabrik konnte in einem Jahre nicht viel mehr als 50 000 kg Jod liefern. — Es erscheint jedoch nicht ausgeschlossen, daß man über kurz oder lang wieder zur Verarbeitung der jodaufspeichernden Meeresorganismen zurückkehren wird, seitdem man erkannt hat, daß einige von diesen außerordentlich viel jodreicher sind, als dies bei den bisher verarbeiteten Tangen der Fall ist. Die Verarbeitung von Tangaschen ist schon insofern unrationell, als bei der Verbrennung ein großer Teil des Jods durch Verflüchtigung verloren geht. Neuerdings hat man dagegen die Verarbeitung jodreicher Algen an der norwegischen Küste in der Weise in Angriff genommen, daß man die organische Substanz in leimartige Klebmassen umwandelt, und das Jod, welches bei diesem Lösungsprozesse abgespalten wird, als Nebenprodukt gewinnt. Die Zukunft muß zeigen, in welchem Grade diese neue Fabrikationsmethode der Entwicklung fähig ist.

Entwickelung der Jodfabrikation.

Jod wird, wenn es sich im freien Zustande befindet, daran erkannt, daß es mit Stärkelösung intensive Blaufärbung giebt und daß es von Chloroform der gelben wässerigen Lösung entzogen wird, wobei das Chloroform eine violette Färbung annimmt. Will man z. B. in der käuflichen Salpetersäure, welche (da sie aus Chilisalpeter dargestellt wird) sehr häufig Jod enthält, dieses nachweisen, so verdünnt man sie mit dem doppelten Volumen Wasser und schüttelt mit Chloroform unter Zusatz eines Stückchens Zink, wodurch die Jodate reduziert werden. Jodide geben bei vorsichtigem Zusatz von etwas Chlorwasser zu ihrer wässerigen Lösung dieselbe Reaktion. Ebenso läßt sich in der physiologischen Chemie die Aufnahme von Jodiden in den Organismus sehr bald in allen Sekreten und Exkreten nachweisen. Organe (z. B. Schilddrüsen) schmilzt man zu diesem Zwecke mit Ätznatron und Salpeter.

Nachweis und Bestimmung des Jods.

Die eben beschriebenen Reaktionen kommen ausschließlich dem Jod, nicht den übrigen Halogenen zu. Hat man die Halogene in Form ihrer Alkalimetallverbindungen vor sich, so genügt es, sie zur Unter-

Unterschiede der Jodide, Bromide und Chloride.

scheidung mit etwas konzentrierter Schwefelsäure zu übergießen. Chlorkalium, Bromkalium, Jodkalium zeigen dabei alle drei ein ganz verschiedenes Verhalten. Aus dem Chlorid entwickelt sich unter Aufschäumen farbloses Chlorwasserstoffgas; das Bromid liefert zwar auch etwas Bromwasserstoffgas, aber gelb gefärbt durch Bromdampf und vermengt mit Schwefeldioxyd, welches durch Reduktion der Schwefelsäure entstanden ist (S. 303). Das Jodid endlich liefert gar kein Jodwasserstoffgas, sondern nur freies Jod neben Schwefeldioxyd, Schwefel und Schwefelwasserstoffgas.

Scheidung  
der Halogene  
von  
einander.

Von den übrigen Halogenen unterscheidet sich das Jod ferner durch die gelbe Farbe des Jodsilbers, welches in Ammoniak unlöslich ist, während sich Chlorsilber sehr leicht, Bromsilber freilich etwas schwerer darin auflöst. Die Scheidung der drei Halogene gründet sich auf den Umstand, daß durch oxydirende Agentien aus ihren Metallverbindungen das Jod am leichtesten, das Chlor am schwersten in Freiheit gesetzt wird. Man erhitzt das Gemenge der neutralen Halogenalkalimetalle in wässriger Lösung mit einem großen Überschuss von Eisenammoniakalaun, wobei mit den Wasserdämpfen nur Jod übergeht, giebt dann Kaliumpermanganat hinzu und destillirt weiter. Jetzt geht mit den Wasserdämpfen alles Brom über. Aus dem Rückstande kann man nach dem Ansäuern mit Salpetersäure das Chlor in gewohnter Weise durch Silbernitratlösung fällen. Handelt es sich nur um die Scheidung von Chlor und Brom, so kann man statt des Eisenammoniakalauns auch Kupfervitriol nehmen (Baubigny und Rivals). Chlorsilber und Jodsilber können auch durch ihre verschiedene Beständigkeit gegen Reduktionsmittel geschieden werden (vergl. bei Silber).

Jodometrie.

Wegen der Leichtigkeit, mit der das Jod durch Sublimation in reinem, bequem abwägbarem Zustande erhalten wird, wegen der außerordentlichen Reaktionsfähigkeit und der charakteristischen Farbenänderung, welche die Jodlösungen unter dem Einflusse reduzierender Agentien erleiden, indem sie dabei in farblose Jodide übergehen, findet das Jod eine ausgedehnte Anwendung in der Mafsanalyse, speciell in der Oxydimetrie. Man stellt wässrige Lösungen des Jods (unter Zusatz von Jodkalium) her, welche eine genau gekannte Menge von Jod enthalten, bringt gemessene Mengen einer solchen Jodlösung mit gemessenen oder gewogenen Mengen einer oxydirbaren Substanz zusammen und berechnet die Reduktionskraft dieser oxydirbaren Substanz bezw. ihren Gehalt an der wirksamen Verbindung aus der Menge der entfärbten Jodlösung. Ist man darüber unsicher, ob das Jod bereits völlig entfärbt, d. h. in Jodide oder Jodwasserstoffsäure umgewandelt ist, so kann man zum Schluß auch die blaue Reaktion mit Stärkekleister zu Hülfe nehmen, indessen ist dies bei der intensiven Färbung, welche das freie Jod allen Lösungen erteilt, meist nicht notwendig. Diesen Zweig der Mafsanalyse bezeichnet man mit dem



Namen Jodometrie. Zur Bestimmung des an Alkalimetall als Jodid gebundenen Jods kann ein wesentlich anderer maßanalytischer Weg eingeschlagen werden (S. 315).

Das Jod wurde im Jahre 1811 entdeckt und 1813 von Gay-Lussac und Humphry Davy näher untersucht. Seinen Namen erhielt es von der Farbe seines Dampfes (vom griechischen *ἰώδης*, *iodes*, veilchenblau). Geschichtliches.

Man könnte wohl darüber erstaunt sein, daß dieses so überaus charakteristische Element gewissermaßen ein Kind unseres Jahrhunderts wurde, indem es dem Scharfblicke älterer Chemiker entging. Es erklärt sich dies aber aus der Spärlichkeit seines Vorkommens in der Natur.

In der That führte erst die unter dem französischen Kaiserreiche aufblühende Soda- und Salpeterindustrie zur Entdeckung dieses schwersten Halogens, indem der Pariser Salpetersieder Courtois beim Erhitzen von Mutterlaugen der damals unter dem Namen Kelp oder Varec bekannten Tang-Aschen (diese Tang-Aschen dienten zu jener Zeit, wo das Leblanc-Verfahren noch lange nicht lebensfähig war, zur Herstellung der Soda) mit Schwefelsäure violette Dämpfe erhielt, die sich in einem vorgelegten Glasballon leicht zu den bekannten grauschwarzen, glänzenden Blättern verdichteten.

Die Entdeckung des Jods war von außerordentlicher Bedeutung für die Entwicklung der theoretischen Chemie. Die Entdeckung eines neuen Metalloids hat überhaupt auf die chemische Erkenntnis stets noch viel mächtiger eingewirkt, als die Untersuchung eines neuen Metalles; aber in diesem Falle handelt es sich um die chemische Festlegung einer höchst merkwürdigen Klasse von Elementen: der Halogene. Freilich war das Chlorgas schon früher bekannt, als das Jod; aber es wurde meist als „oxydirte Salzsäure“ betrachtet und nur Wenige erkühnten sich, das Chlor als einen Grundstoff anzusprechen. Denn durch direkte Vereinigung des Chlors mit Metallen entstanden Salze, und man hatte sich daran gewöhnt, alle Salze als sauerstoffhaltige Körper anzusehen, wie es die meisten von ihnen in der That sind. Erst als sich dem grüngelben Halogen das violette zugesellte, fand eine vollkommene Wandlung der Anschauungen statt; man erkannte, daß es eine besondere Klasse von Grundstoffen, die Salzbildner oder Halogene (vom griechischen *ἅλς*, *hals*, das Salz, und *γεννάω*, *gennao*, ich erzeuge) giebt. Diese Klasse wurde zunächst von dem Chlor und Jod gebildet, später kam das Brom dazu (vergl. S. 300) und erst ganz neuerdings machte man die Entdeckung, daß unter gewissen Umständen auch der Stickstoff den Salzbildnern sich anschließt (vergl. Stickwasserstoffsäure, S. 190). Theoretische Bedeutung der Entdeckung des Jods.

### Jodwasserstoff, HJ.

*Synonyma:* *Acidum hydrojodicum*, *Acidum hydrojodatum* (lat.); *Jodwasserstoffsäure*; *Acide hydroiodique* (franz.); *Hydroiodic acid* (engl.);

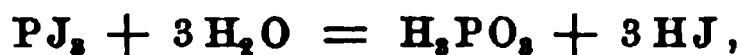
ЙОДИСТО-ВОДОРОДНАЯ КИСЛОТА (*iodisto-wodorodnaja kislota*, russ.).

Molekulargewicht HJ = 126,89. Dichte (Luft = 1): 4,44 (berechnet 4,40). Prozentische Zusammensetzung: 99,21 Prozent Jod, 0,79 Prozent Wasser-

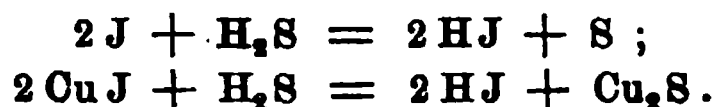
stoff. Zusammensetzung nach dem Volumen: 100 ccm wiegen 0,5766 g und enthalten 50,52 ccm Wasserstoffgas neben 0,5720 g Jod.

**Darstellung.** Da die Jodwasserstoffsäure durch konzentrierte Schwefelsäure zersetzt wird, so kann zu ihrer Darstellung nicht der bei der Darstellung der Chlorwasserstoffsäure befolgte Weg eingeschlagen werden.

Man stellt sie dar durch Einwirkung von Wasser auf Phosphorjodür:



oder durch Erwärmung eines Gemenges von amorphem Phosphor, etwas Wasser und Jod. Die wässrige Jodwasserstoffsäure erhält man durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf in Wasser verteiltes Jod oder Jodkupfer und Abfiltriren von dem ausgeschiedenen Schwefel oder Kupfersulfür:



**Eigen-  
schaften.**

Der Jodwasserstoff ist bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, wird aber schon unter verhältnismässig sehr geringem Drucke flüssig. Bei Zimmertemperatur beträgt die Tension des flüssigen Jodwasserstoffs kaum 6 Atmosphären, bei 0° 4 Atmosphären, bei —18° 2 Atmosphären. Leitet man gasförmigen Jodwasserstoff in ein durch feste Kohlensäure und Äther abgekühltes Gefäß, so verdichtet er sich in fester Form und schmilzt bei —51°. Das specifische Gewicht des verflüssigten Jodwasserstoffs ist 2,27 bei +12°, auch der Brechungsindex ist sehr hoch (1,47 für gelbes Licht). Infolge der leichten Verdichtbarkeit verhält sich der luftförmige Jodwasserstoff nicht wie ein wahres Gas, sondern wie ein Dampf (S. 23), und gehorcht den Gasgesetzen schlecht. Inwieweit die physikalischen Eigenschaften des Jodwasserstoffs von denjenigen des Bromwasserstoffs und des Chlorwasserstoffs abweichen, ergibt sich aus nachstehenden, von Estreicher herrührenden Werten:

	Schmelzpunkt	Siedepunkt	Krit. Temperatur
HCl . . . . .	— 111,1°	— 83,7°	+ 51,5°
HBr . . . . .	— 87,9°	— 64,9°	+ 91,3°
HJ . . . . .	— 50,8°	— 34,1°	+ 150,7°

**Löslichkeit.**

Der Jodwasserstoff gleicht dem Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff darin, daß er von Wasser unter starker Erhitzung in großer Menge aufgenommen wird. 1 ccm Wasser nimmt bei 10° etwa 450 ccm Jodwasserstoffgas auf. Die wässrige Jodwasserstoffsäure hat ein sehr hohes specifisches Gewicht. Eine bei 0° gesättigte Säure raucht an der Luft stark und ist doppelt so schwer als Wasser. Erhitzt man eine solche Säure, so entweicht so lange gasförmiger Jodwasserstoff, bis der Gehalt 57 Prozent beträgt. Dieselbe Säure von 57 Prozent Gehalt entsteht bei der Destillation verdünnter Jodwasserstoffsäure, indem in diesem Falle zuerst im wesentlichen Wasser übergeht. Die Jodwasserstoffsäure von 57 Prozent zeigt unter normalem Druck den



konstanten Siedepunkt 127°, ist aber keine bestimmte Verbindung, denn ihre Zusammensetzung ist vom Drucke abhängig.

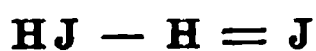
Der Jodwasserstoffsäure kommt eine außerordentlich starke Reduktionskraft zu. Infolgedessen besitzt sie, namentlich im wasserfreien Zustande oder in konzentrierter Lösung, eine sehr geringe Beständigkeit; nicht nur durch Chlor und Brom wird sie zersetzt, sondern auch durch die meisten anderen Oxydationsmittel, selbst durch Schwefelsäure; ihre wässrige Auflösung zersetzt sich von selbst schon nach einigen Stunden, indem sie sich dabei gelb und endlich braun färbt. Es wird nämlich der Wasserstoff durch den Sauerstoff der Luft zu Wasser oxydirt, während das in Freiheit gesetzte Jod in der noch unzersetzten Säure gelöst bleibt. Ist aber die Zersetzung so weit vorgeschritten, daß nicht mehr genug unzersetzte Säure vorhanden ist, um das ausgeschiedene Jod aufgelöst zu erhalten, so scheidet sich dasselbe allmählich aus, meist in wohlgebildeten Krystallen.

Chemisches Verhalten.

Gegen Metalle, Metalloxyde und Superoxyde verhält sich die Jodwasserstoffsäure analog der Chlor- und Bromwasserstoffsäure. Von Quecksilber wird sie unter Bildung von Jodquecksilber zersetzt, und zwar ebensowohl die gasförmige als die wässrige Säure.

Die Jodwasserstoffsäure kann überall da Verwendung finden, wo es sich um energische Reduktionen handelt. Man gebraucht sie zu diesem Zwecke namentlich in der organischen Chemie und verstärkt dabei häufig die Wirkung der wässrigen Säure durch Zugabe von etwas Phosphor (am besten nimmt man nicht roten, sondern weißen Phosphor), welcher das nach der Gleichung

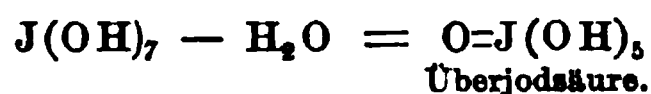
Verwendung.



ausgeschiedene freie Jod unter der Mitwirkung des Wassers wieder in Jodwasserstoffsäure zurückverwandelt.

### Verbindungen des Jods mit Sauerstoff und mit Hydroxyl.

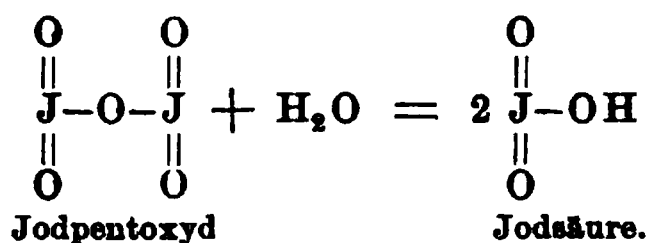
Das Jod bildet nur ein einziges, gut charakterisiertes Oxyd, das Jodpentoxyd,  $J_2O_5$ . In diesem Oxyd nimmt man den Sauerstoff zweiwertig, das Jod fünfwertig an und diese Annahme hat neuerdings eine sehr gute Stütze erhalten durch die Entdeckung des Jodpentafluorids  $JF_5$  (S. 321). Von Hydroxylverbindungen des Jods sind zwei genauer bekannt: die Jodsäure  $H_2J_2O_6$  und die Überjodsäure  $H_3JO_6$ . In der letzteren ist das Jod siebenwertig anzunehmen; sie leitet sich offenbar von der Verbindung eines Atoms Jod mit sieben Hydroxylen durch Abspaltung von einem Molekül Wasser ab:



Überjodsäure.

Die Konstitution der Jodsäure ist unbekannt.

Da sie sich mit großer Leichtigkeit aus Jodpentoxyd und Wasser bildet, so könnte man versucht sein, diese Reaktion folgendermaßen zu schreiben:



Dies ist aber sicher nicht richtig, denn die Jodsäure ist eine zweibasische Säure, bildet saure Salze und hat aller Wahrscheinlichkeit nach die Molekulargröße  $\text{H}_2\text{J}_2\text{O}_6$  (Rosenheim und Liebknecht). Sie ist isomorph mit mehreren zweibasischen organischen Säuren (Bernsteinsäure, Itakonsäure). Wir haben bereits bei der schwefligen Säure gesehen, daß der vierwertige Schwefel des Schwefeldioxyds bei der Aufnahme dieses Gases durch Wasser sofort in sechswertigen Schwefel übergeht (S. 239); ebenso kann das Jod in dem Jodpentoxyd zwar fünfwertig, in der Jodsäure aber siebenwertig sein.

Jodpentoxyd.

Das Jodpentoxyd,  $\text{J}_2\text{O}_5 = 331,18$ , enthält 76,03 Prozent Jod und 23,97 Prozent Sauerstoff. Es bildet sich durch Oxydation von Jod mit Salpetersäure.

30 g Jod werden in einer Retorte mit 120 ccm reiner absoluter Salpetersäure (98 bis 100 Prozent) übergossen, beim Schütteln tritt eine Reaktion ein, die durch gelindes Erwärmen beschleunigt wird. Da die entwickelten roten Dämpfe die gebildete Jodsäure wieder reduzieren, so müssen sie möglichst rasch entfernt werden. Es geschieht dies, indem man einen kräftigen Strom getrockneter Luft durch die Retorte hindurchleitet, und zwar mittels eines gebogenen Glasrohres, welches mittels Asbestschnur in den Tubus der Retorte eingedichtet wird. Trotzdem wird ein Teil des Jods durch die Stickoxyde immer wieder reduziert, verflüchtigt sich und schlägt sich in der kühl zu haltenden Vorlage zugleich mit der übergehenden Salpetersäure nieder. Von Zeit zu Zeit wird das Erwärmen unterbrochen und das Destillat, nachdem man Luft durch dasselbe geblasen hat, in die Retorte zurückgegeben. Der schließlich in der Retorte hinterbleibende weiße Rückstand wird mit wenig Wasser gelöst und in einer Porzellanschale auf dem Gasofen zur Trockne gedampft, wobei Jodpentoxyd (36 bis 37 g, berechnet 39,5 g) in weißen Krystallen hinterbleibt, die bei  $200^\circ$  getrocknet werden.

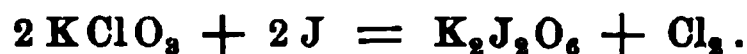
Jodsäure.

Zur Bereitung von Jodsäure löst man Jodpentoxyd in wenig Wasser und läßt die konzentrierte Lösung in der Kälte im Exsiccator über Schwefelsäure stehen. Man erhält farblose, glänzende, rhombische Tafeln oder Säulen, die sich durch ein sehr hohes spezifisches Gewicht (4,63) auszeichnen. Der Formel  $\text{H}_2\text{J}_2\text{O}_6$  entspricht ein Molekulargewicht von 349,1. Die Jodsäure schmeckt sehr sauer und herbe, rötet blaue Pflanzenfarben und entfärbt sie dann. Sie enthält 72,13 Prozent Jod, 27,30 Prozent Sauerstoff und 0,57 Prozent Wasserstoff. Beim Erhitzen über  $100^\circ$  verliert sie Wasser und geht in Jodpentoxyd über, welches erst bei sehr viel höherer Temperatur in Joddampf und Sauerstoff zerfällt.

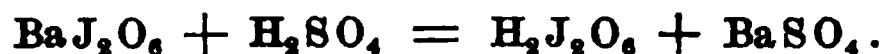
Jodate.

Die jodsauren Salze bilden sich leicht in derselben Weise, wie die Chlorate und Bromate. Indessen unterscheidet sich das Jod doch wesentlich von dem Chlor und Brom durch die Leichtigkeit, mit der es Sauerstoff aufnimmt, und hieraus ergeben sich für die Jodate einige Bildungsweisen und

Darstellungsweisen, welche für Chlorate oder Bromate nicht in Betracht kommen. Bringt man z. B. Jod in eine konzentrierte heiße Kaliumchloratlösung und fügt einige Tropfen Salpetersäure hinzu, so entwickelt sich stürmisch Chlorgas und nach dem Erkalten krystallisiert Kaliumjodat:

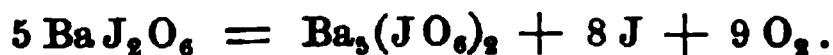


Dieses Verfahren eignet sich auch zur Darstellung freier Jodsäure, denn Kaliumjodat giebt mit Chlorbaryum ein schwer lösliches Baryumjodat, welches mit Schwefelsäure unter Freiwerden von Jodsäure in das noch schwerer lösliche Baryumsulfat übergeht:



Kaliumjodat bildet sich auch durch direkte Oxydation von Jodkalium in wässriger Lösung, z. B. mittels Kaliumpermanganat. Auf dieser Reaktion beruht eine Methode zur maßanalytischen Bestimmung des an Alkalimetall gebundenen Jods; man tropft zu der Lösung so lange eine Kaliumpermanganatlösung von bekanntem Gehalt hinzu, bis die Farbe des Permanganats nicht mehr verschwindet und berechnet die Menge des vorhandenen Jodmetalls aus dem Verbrauch an Permanganatlösung. Titration  
des Jod-  
kaliums.

Baryumjodat liefert beim Erhitzen unter Freiwerden von Jod und Sauerstoff ein noch bei Rotglut beständiges Perjodat  $\text{Ba}_5(\text{JO}_6)_2$ : Überjod-  
säure.



Dieses kann zur Darstellung der Überjodsäure oder Perjodsäure dienen. Außerdem erhält man Überjodsäure aus dem (sauren) überjodsauren Natrium  $\text{Na}_2\text{H}_3\text{JO}_6$  durch Verwandlung desselben zuerst in saures überjodsaures Silber  $\text{Ag}_2\text{H}_3\text{JO}_6$  und Zerlegung des letzteren durch Wasser, wodurch dasselbe in unlösliches überjodsaures Silber  $\text{Ag}_3\text{JO}_6$  und in freie Überjodsäure zerlegt wird. Das überjodsaure Natrium erhält man durch Einleiten von Chlorgas in eine mit kohlen-saurem Natrium versetzte siedende Auflösung von jodsaurem Kalium. Die meisten Perjodate sind schwer löslich in Wasser; die freie Säure,  $\text{H}_5\text{JO}_6$ , ist sehr leicht löslich und krystallisiert in farblosen, an feuchter Luft zerfließlichen Prismen, welche bei  $133^\circ$  schmelzen und bei  $140^\circ$  unter Abgabe von Wasser und Sauerstoff in Jodpentoxyd  $\text{J}_2\text{O}_5$  übergehen.

Überjodsäure wirkt, ähnlich wie die Jodsäure, auf brennbare und organische Substanzen energisch oxydirend, und wird durch gewisse Reduktionsmittel, wie Schwefelwasserstoff, nicht aber durch schweflige Säure reduziert. Auch Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure zersetzen sie. Die überjodsauren Salze sind in Wasser meist unlöslich. Betreffs der Konstitution der Überjodsäure siehe S. 313.

### Verbindungen des Jods mit Stickstoff, Schwefel, Chlor und Brom.

Durch Einwirkung von Jod auf Ammoniak entstehen schwarze explosive Substanzen, welche unter dem Namen Jodstickstoff bekannt sind, obwohl sie außer Stickstoff und Jod auch noch Wasserstoff enthalten und je nach den Versuchsbedingungen eine wechselnde Jodstick-  
stoff.

Zusammensetzung zeigen. In feuchtem Zustande lassen sich derartige Niederschläge mit leidlicher Sicherheit behandeln; im trockenen Zustande explodiren sie mit starkem Knall und grosser Heftigkeit. Findet die Explosion im Dunkeln statt, so beobachtet man dabei eine violette Lichterscheinung. Die Ursachen, welche diese Explosion einleiten, sind ausserordentlich geringfügige: ein leichter Stoss, geringe Erwärmung oder Berührung mit einer Federfahne genügen dazu. Auch durch Luftschwingungen bestimmter Art kann der Jodstickstoff zur Explosion gebracht werden; so durch starke Töne von mehr als 60 Schwingungen in der Sekunde und durch die Explosionswelle des Jodstickstoffs selbst, wenn diese durch Hohlspiegel aufgefangen und konzentriert wird. Unter kaltem Wasser zersetzt sich der Jodstickstoff langsam, in warmem rasch unter Stickstoffentwicklung, Bildung von Ammoniumjodid und Jodat. Ähnlich, aber schneller, wirken fixe oder flüchtige Alkalien. Schwefelwasserstoff reduziert den Jodstickstoff sofort zu Jodammonium, auch Chlor, Bromwasser und Mineralsäuren lösen ihn unter Zersetzung auf. Ein sehr stickstoffreicher Jodstickstoff, das Triazojodid  $N_3J$ , entsteht als äusserst explosiver, hellgelber Körper von stechendem Geruch beim Schütteln einer ätherischen oder benzolischen Jodlösung mit in Wasser suspendirtem Stickstoffsilber  $AgN_3$ . Das Triazojodid ist leicht löslich in Äther und in Wasser, wenig löslich in Benzol.

Triazojodid  
 $N_3J$ .

Jod-  
schwefel.

Mit Schwefel verbindet sich das Jod in verschiedenen Verhältnissen; am beständigsten ist die Verbindung  $SJ$  oder  $S_2J_2$ , welche durch Einwirkung von Jodäthyl auf Chlorschwefel  $S_2Cl_2$  in glänzenden Krystallen gewonnen wird. Das durch Zusammenschmelzen von Schwefel mit Jod erhaltene *Sulfur jodatum* der Pharmakopöe bildet schwarzgraue, glänzende, blättrig krystallinische Stücke, welche keine einheitliche Verbindung darstellen; beim Behandeln des zerriebenen Präparates mit Weingeist geht das Jod in Lösung und es hinterbleiben 20 Prozent Schwefel.

Chlorjod.

Monochlor-  
jod.

Das Jod bildet mit Chlor zwei Verbindungen von wesentlich verschiedenen Eigenschaften. Beim Einleiten trockenen Chlorgases in einen Kolben mit trockenem Jod bildet sich zunächst Monochlorjod, dann Jodtrichlorid. Das Monochlorjod  $JCl$  ist eine rotbraune, flüchtige Flüssigkeit von stechendem Geruch, welche ein hohes spezifisches Gewicht (etwa 3,0) besitzt, bei  $101^\circ$  unter teilweisem Zerfall siedet und bei niedriger Temperatur zu schwarzroten, tafelförmigen Krystallen erstarrt, welche je nach den Bedingungen, unter welchen sie entstanden sind, einen verschiedenen Schmelzpunkt ( $14^\circ$  oder  $27^\circ$ ) zeigen. Das Jodtrichlorid  $JCl_3$  bildet pomeranzengelbe Krystallnadeln oder Tafeln von durchdringendem Geruch, erweicht bei  $25^\circ$  und ist bereits bei niedriger Temperatur ausserordentlich flüchtig. Es löst sich in 5 Teilen Wasser; die wässrige Lösung tötet noch in einer Verdünnung 1:1000 in kurzer Zeit die Sporen der Bakterien und findet wegen dieser seiner stark antiseptischen Eigenschaften An-

Jodtri-  
chlorid.

wendung als Arzneimittel; die verdünnte wässrige Lösung wird auch innerlich gegeben. Außerdem dient das Jodtrichlorid als wirksamer Chlorüberträger bei der Chlorirung organischer Substanzen. Seine wässrige Lösung läßt auf Zusatz von Ammoniak sofort schwarzen Jodstickstoff fallen.

### Chemische Technik und Experimente.

Zur Reinigung des Rohjods, wie es aus Chile importirt wird, bedient man sich in der Technik des Verfahrens der Sublimation. In die Retorten (Figur 147) bringt man das Rohjod gemischt mit etwas Jodnatrium; das Rohjod enthält nämlich meist etwas Chlor und Brom, welches dann als Chlornatrium bezw. Bromnatrium zurückbleibt:



Um Jod im Kleinen darzustellen, erwärmt man in einer Retorte Jodnatrium oder Jodkalium mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure, oder besser mit einer konzentrierten Lösung von Eisenammoniakalaun. Das Jod verdichtet sich in einer geräumigen, mit Wasser gekühlten Vorlage in den charakteristischen, graphitartigen Krystallen; hat man zu der Umsetzung reinen Eisenammoniakalaun angewendet, so ist das Jod absolut frei von Chlor und Brom und man kann, nachdem alles Jod überdestillirt ist, den in der Retorte verbleibenden Rückstand auf die anderen Halogene prüfen (S. 310). Um die Eigenschaften des so dargestellten Jods zu demonstrieren, bringt man

Fig. 147.

Reinigung  
des Jods  
durch Subli-  
mation.

Darstellung  
und Subli-  
mation des  
Jods im  
Kleinen.

#### Resublimation von Rohjod.

eine kleine Menge der getrockneten Krystalle in eine mit Vorlage versehene geräumige Retorte und erwärmt mittels des Gasofens. Bald färbt sich die Retorte von Joddampf violett; verstärkt man nun die Hitze, so werden die Joddämpfe immer dichter und dunkler, das Jod schmilzt, beginnt zu siedend, und es wirbelt der Joddampf wolkenartig in den Retortenhals herab, hier zu sehr schönen langen, blätterförmigen Krystallen sich verdichtend.

Zur Darstellung des Jodwasserstoffgases kann der Apparat Figur 144 (S. 301) benutzt werden. Man bringt in den Kolben amorphen Phosphor und läßt aus der Tropfröhre eine Lösung von 2 Teilen Jod in 1 Teil Jodwasserstoffsäure von 1,7 Volumgewicht tropfenweise zu dem Phosphor treten. Die Entwicklung findet anfangs ohne äußere Wärmezufuhr statt. Nachdem Alles eingetragen, unterstützt man die Reaktion durch gelindes Erwärmen. Zweckmäßig wählt man die Gewichtsmengen so, daß Jod und Phosphor im Verhältnisse der Formel  $\text{P}_2\text{J}_5$  auf einander einwirken. Wenn man mit dem Erwärmen zu früh beginnt, so beobachtet man eine ziemlich bedeutende Sublimation von Jodphosphonium (Bannow).

Darstellung  
von Jod-  
wasserstoff.

Das Gas kann nicht über Quecksilber aufgefangen werden, da es von diesem zersetzt wird. Man muß es daher in einer trockenen, leeren Flasche mit engem Halse, wie beim Chlor angegeben, aufsammeln.

Um wässerige Jodwasserstoffsäure darzustellen, leitet man gewaschenes Schwefelwasserstoffgas in Wasser, in welches man fein gepulvertes Jod allmählich einträgt; wird die Reaktion sehr lebhaft, so kühlt man ab und fügt in dem Maße, als die Einwirkung sich dann verlangsamt, außer Jod nach und nach Wasser hinzu, und fährt auf diese Weise so lange fort, bis die Säure die gewünschte Konzentration erreicht hat. Man erhält auf diese Weise in kurzer Zeit eine Säure von 1,56 Volumgewicht. Der ausgeschiedene Schwefel wird abfiltriert und der überschüssige Schwefelwasserstoff in gelinder Wärme verjagt.

Darstellung  
von Jod-  
stickstoff.

Da der Jodstickstoff, obgleich in hohem Grade explosiv, doch nicht mit den furchtbaren Wirkungen explodiert, wie der Chlorstickstoff, und da man

Fig. 148.

auch bei seiner Bereitung die Menge des zu erzielenden Präparates viel leichter bemessen kann, so eignet sich derselbe besser als der Chlorstickstoff zur Erläuterung der Explosivität der Stickstoffhalogenverbindungen. Man verfährt dabei wie folgt: Man pulvert Jod sehr fein und giebt kleine Mengen desselben auf eine Anzahl Uhrgläser (auf jedes Uhrglas etwa 0,1 g), auf welchen man es mit konzentrierter Ammoniakflüssigkeit übergießt. Nach etwa  $\frac{1}{2}$  stündiger Einwirkung bringt man den gebildeten Jodstickstoff auf kleine Saugfilter (S. 228), wäscht ihn mit wenig destilliertem Wasser aus, saugt gut ab und zerreißt die noch feuchten Filter in mehrere Stücke, damit nicht die ganze darin enthaltene Substanz

#### Jod und Quecksilber.

auf einmal explodiert. Man läßt hierauf die Filterstückchen während der Vorlesung auf einem Bogen Filtrirpapier trocknen; die Explosion erfolgt dann mitunter von selbst; noch sicherer, wenn man das getrocknete Präparat mit einer Federfahne berührt.

Darstellung  
von Jodtri-  
chlorid.

Zur Darstellung von Jodtrichlorid giebt man 20 g Jod in eine kleine Retorte und fügt deren Hals in den seitlichen Tubus eines gewogenen Ballons ein, den man mit Chlorgas füllt. Man verschließt dann den Ballon in der Weise, daß er mit einem chlorliefernden Kippaschen Apparate (S. 275) dauernd in Verbindung steht, also immer unter einem gewissen kleinen Überdrucke mit Chlorgas gefüllt ist. Sobald man die Retorte gelinde erwärmt, so daß die Joddämpfe in den Ballon eintreten, findet starke Chlorabsorption statt und Chlorjod schlägt sich in rotgelben Krystallen sehr fest an den Wänden nieder. Zum Schluß leitet man trockene Kohlensäure durch den Ballon, um das überschüssige Chlor zu verjagen. Was sich nicht mechanisch aus dem Ballon entfernen läßt, wird durch das zehnfache Gewicht Wasser in Lösung gebracht und als Chlorjodlösung aufbewahrt.

Die große Verwandtschaft des Jods zu den Metallen zeigt folgender Versuch:

Die Kugel *a* der Kugelhöhre Figur 148 enthält etwas Quecksilber, die Kugel *b* etwas Jod. Erhitzt man letztere, so verdampft das Jod und gelangt in die Kugel *a*, wobei eine heftige Reaktion stattfindet und sich das Quecksilber in schön rotes Quecksilberjodid verwandelt.

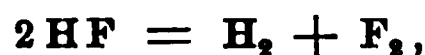
## Fluor.

*Synonyma: Fluor (franz.); Fluorine (engl.); Фторъ (Ftor, russ.).*

Zeichen F. Atomgewicht  $F = 18,91$ . Dichte (Luft = 1): 1,26 (berechnet für  $F_2$ : 1,31). Molekulargewicht unter der Annahme der Existenz eines nur aus zweiatomigen Molekülen bestehenden Fluorgases:  $F_2 = 37,82$ .

Fluor findet sich in der Natur hauptsächlich als Flußspat  $CaF_2$  und als Kryolith  $Na_3AlF_6$ , der in großen Lagern in Grönland vor-  
kommt. Sehr kleine Mengen von Fluor finden sich in vielen Mineralien, in verschiedenen Pflanzen und auch in tierischen Substanzen, namentlich im Zahnschmelz und in den Knochen in Form von Fluorcalcium. Vor-  
kommen.

Fluor bildet sich bei der elektrolytischen Zersetzung wasserfreier Flußsäure: Darstellung.



indessen ist die Darstellung dieses Grundstoffes dadurch ganz außerordentlich erschwert, daß nur sehr wenige Substanzen existieren, welche von dem Fluor nicht angegriffen werden. Flußspat und Platiniridium sind die einzigen Körper, welche sich als Gefäßmaterial für die Fluor-  
darstellung eignen.

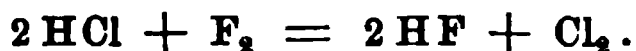
Das Fluor ist ein Gas von grünlichgelber Farbe, heller als Chlor, und von stechendem Geruch. Es kondensirt sich erst bei einer Temperatur von  $-185^\circ$  bei gewöhnlichem Drucke. Sehr bemerkenswert ist das niedrige spezifische Gewicht des Fluorgases: während die übrigen Halogene nur bei hoher Temperatur oder unter dem Einflusse des Lichtes oder der elektrischen Entladung ihr Volumen derart vergrößern, daß hieraus auf die Existenz einatomiger Moleküle J, Br, Cl geschlossen werden muß, zeigt das Fluor bereits unter gewöhnlichen Verhältnissen eine anomale Dichte, welche zwischen der für einatomige Moleküle F und der für zweiatomige Moleküle  $F_2$  berechneten liegt, sich aber der letzteren nähert. Physikali-  
sche Eigen-  
schaften.  
  
Anomale  
Dichte.

In chemischer Hinsicht ist das Fluor das reaktionsfähigste aller Metalloide. Mit den meisten nichtmetallischen Elementen (Wasserstoff, Schwefel, Selen, Tellur, Brom, Jod, Silicium, Bor, fein verteilte Kohle) vereinigt sich das Fluor unter lebhafter Wärme- und Lichterscheinung bereits bei gewöhnlicher Temperatur; noch lebhafter wirken die Metalle der Alkalien und alkalischen Erden, sowie Blei und Eisen. Magnesium, Aluminium, Mangan, Nickel, Silber bedürfen einer Erwärmung, um im Fluorgase zu verbrennen, verbinden sich dann aber unter heller Lichterscheinung mit dem Halogen. Nur die Edelmetalle Gold und Platin widerstehen der Einwirkung des Fluors bei niedriger Temperatur fast völlig; bei Temperaturen von 300 bis 400° gehen sie dagegen in Fluoride über. Sauerstoff, Stickstoff, Chlor, Argon verhalten sich dem Fluor gegenüber indifferent. Chemische  
Eigen-  
schaften.  
  
Fluor wirkt  
auf die  
meisten Ele-  
mente

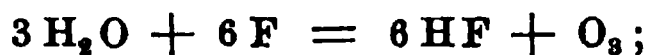


und auf  
zahlreiche  
Verbindun-  
gen außer-  
ordentlich  
heftig ein.

Auch auf viele Verbindungen wirkt das Fluorgas außerordentlich energisch ein, namentlich wenn sie Silicium oder Wasserstoff enthalten. Organische Substanzen entzünden sich meist sofort im Fluorgase, Chlorwasserstoffgas wird unter explosionsartigen Erscheinungen zerlegt:



Auch aus Metallchloriden setzt das Fluor Chlorgas in Freiheit. Leitet man Fluorgas in Wasser, so bildet sich sofort Flußsäure unter Entwicklung von Sauerstoff, der in Form von Ozon auftritt:



man erkennt das entwickelte Ozongas, obwohl es bei gewöhnlicher Temperatur rasch der Zersetzung anheimfällt (S. 99), leicht an seiner blauen Farbe. Auch an feuchter Luft zersetzt sich das Fluorgas sogleich unter Bildung von Fluorwasserstoff und Ozon, während es sich mit trockener Luft ohne chemische Veränderung mischen läßt.

### Fluorwasserstoff, HF.

*Synonyma: Acidum hydrofluoricum (lat.); Flußsäure; Fluorwasserstoffsäure; Acide fluorhydrique (franz.); Hydrofluoric acid (engl.); Фтористо-Водородная кислота (fторisto-wodorodnaja kislota, russ.).*

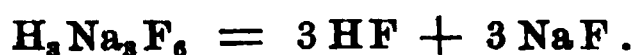
Molekulargewicht bei hoher Temperatur  $\text{HF} = 19,89$ . Spezifisches Gewicht der flüssigen Säure: 0,9879 bei  $15^\circ$ . Siedepunkt  $+19,04^\circ$ . Schmelzpunkt  $-92,5^\circ$ . Prozentische Zusammensetzung 95,05 Prozent Fluor, 4,95 Prozent Wasserstoff.

#### Darstellung.

Man stellt die Fluorwasserstoffsäure durch Destillation von fein gepulvertem Flußspat (Fluorcalcium) mit einem Überschusse von konzentrierter Schwefelsäure in Retorten von Platin oder Blei mit stark abgekühlter Vorlage dar. Der Vorgang ist analog dem bei der Darstellung der Chlorwasserstoffsäure aus Chlornatrium und Schwefelsäure:



Ganz wasserfreie reine Flußsäure gewinnt man durch Erhitzen ihrer Fluornatriumverbindung:



#### Eigen- schaften.

Die Flußsäure ist bei Sommertemperatur ein Gas, welches sich durch Abkühlung zu einer leicht beweglichen Flüssigkeit verdichten läßt und an der Luft, indem sie den Wasserdampf derselben verdichtet, dicke weißse Dämpfe ausstößt. Ihre Dämpfe besitzen einen stechend sauren Geruch, röten Lackmus, werden vom Wasser mit großer Begierde und unter beträchtlicher Erhitzung absorbiert und sind in hohem Grade giftig. Sie wirken eingeatmet sehr nachteilig; wurde, der Oberhaut beraubte Stellen des Körpers, davon getroffen, gehen leicht in Geschwüre über. Die flüssige Säure ist eine äußerst gefährliche Substanz, bei  $+19,4^\circ$  siedend und bei  $-92,5^\circ$  schmelzend. Auf die Haut

gebracht, erregt sie lebhafte Entzündung und zieht sehr schmerzhaft Blasen.

Ihre bemerkenswerteste Eigenschaft ist die, Kieselerde und Glas mit Leichtigkeit und unter starker Erhitzung aufzulösen. Aus diesem Grunde wird sie zum Einätzen von Schrift und Zeichnung in Glas, sowie zur Analyse von kieselensäurehaltigen Mineralien angewandt, und aus demselben Grunde kann sie weder in Glasgefäßen dargestellt, noch in solchen aufbewahrt werden. Man bewahrt sie auf in Flaschen von Platin, Hartparaffin oder Guttapercha.

Löst Kiesel-  
erde und  
Glas unter  
starker Er-  
hitzung auf.

Mit Wasser ist die Fluorwasserstoffsäure, wie die übrigen Halogenwasserstoffsäuren, in allen Verhältnissen mischbar. Zu Metallen und Metalloxyden verhält sie sich ebenfalls ganz analog den übrigen Halogenwasserstoffsäuren.

Die Dampfdichte der Fluorwasserstoffsäure schwankt sehr stark mit der Temperatur und ist viel höher, als der einfachen Formel HF entspricht. Auch die Existenz saurer Salze der Flusssäure spricht für eine größere Molekularformel. Die Flusssäure stimmt mit den übrigen Halogenwasserstoffsäuren darin überein, daß sie gegen Basen häufig so reagiert, als ob ihr das sechsfache Molekulargewicht zukäme; wir sehen dies z. B. an der Existenz des Kryoliths  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ , welcher in dieser Hinsicht den Salzen der Platinchlorwasserstoffsäure  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  analog zusammengesetzt ist; wir werden in der Folge noch viele Fälle kennen lernen, in denen diese Neigung der Halogene, Moleküle mit 6 Atomen Chlor, Brom, Jod, Fluor zu bilden, deutlich hervortritt. Im übrigen sind die Eigenschaften der Fluoride ganz außerordentlich weit verschieden von denjenigen der entsprechenden Chloride, Bromide und Jodide. Während die Verbindungen des Silbers mit Chlor, Brom, Jod unlöslich in Wasser sind, ist das Fluorsilber  $\text{AgF}$  leicht löslich; das Chlorid, Bromid, Jodid des Calciums ist zerfließlich, das Fluorcalcium  $\text{CaF}_2$  ganz unlöslich.

Dampf-  
dichte der  
Flusssäure.

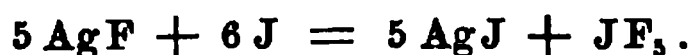
Während sich das Fluor mit dem Sauerstoff auch auf Umwegen nicht vereinigen lassen, scheint ein Fluorstickstoff in dem sehr explosiven Öle vorzuliegen, welches sich bei der Elektrolyse konzentrierter Fluor- ammoniumlösungen an der Anode abscheidet.

Fluorstick-  
stoff.

Die Verbindungen des Fluors mit Schwefel und mit Jod haben ein erhebliches theoretisches Interesse, weil in ihnen der Schwefel zweifellos sechswertig (vergl. S. 240), das Jod aber fünfwertig (S. 313) erscheint. Das Schwefelhexafluorid, durch direkte Vereinigung der beiden Elemente erhalten, ist ein sehr widerstandsfähiges Gas, welches sich in starker Kälte zu einer bei  $-55^\circ$  schmelzenden weißen Krystallmasse verdichtet. Der Siedepunkt des Schwefelhexafluorids liegt seinem Schmelzpunkte ganz nahe. Überraschend ist, daß dieses Gas weder Geruch noch Geschmack besitzt und sich gegen chemische Reagentien fast so indifferent verhält wie Stickstoff (Moissan und Lebeau). Durch Einwirkung von Jod auf trockenes Fluorsilber entsteht nach Gore Jodpentafluorid:

Schwefel-  
hexafluorid.

Jodpenta-  
fluorid.



Geschichtliches. Schon 1670 war Schwankhard in Nürnberg ein Verfahren bekannt, mittels Flussspat und Schwefelsäure in Glas zu ätzen;

Geschicht-  
liches.

doch erst 1771 wies Scheele nach, daß diese Eigenschaft des Gemisches von einer dabei sich entwickelnden Säure herrühre; Eigenschaften und Zusammensetzung der Fluorwasserstoffsäure wurden durch Scopoli (1784) sowie durch Gay-Lussac und Thénard ermittelt. Das freie Fluor hat Moissan im Jahre 1886 entdeckt; die Gründe, weshalb man die Flußsäure, auch als man noch nicht imstande war, sie in Fluor und Wasserstoff zu zerlegen, niemals als einen Grundstoff angesprochen hat, sind bereits auf S. 51 erörtert worden.

Erkennung  
des Fluors.

Obwohl sich die Fluoride von den Chloriden, Bromiden, Jodiden so außerordentlich verschieden verhalten, genügt zu ihrer Erkennung doch dieselbe Reaktion, welche wir für die anderen Halogenmetalle anwenden (S. 309): Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure in einem trockenen Reagensglase. Dabei wird das Glas angeätzt und es bildet sich Fluorsilicium (vergl. unten bei Silicium).

### Chemische Technik und Experimente.

Darstellung  
des freien  
Fluors.

Das freie Fluor wird in dem Apparate von Moissan (Figur 149) aus wasserfreier Flußsäure gewonnen, welche mit etwas Fluorkalium versetzt

Fig. 149.

wird, da die reine Säure den elektrischen Strom nicht leitet. Der Apparat besteht aus einem U-förmigen Rohr aus Platiniridium, die Elektroden aus demselben Material sind durch Stöpsel *FF* aus Flußspat isoliert. Der Apparat, welcher 160 ccm faßt, wird mit 100 g wasserfreier Flußsäure und 20 g Fluorkalium beschickt und ein Strom von 25 Bunsenelementen bei einer Temperatur von  $-23^{\circ}$  durchgeleitet. Diese Temperatur erzielt man durch Chlormethyl, welches, wie die Figur 150 zeigt, aus einem Stahlcylinder in ein Glasgefäß geleitet wird, welches das U-Rohr aus Platiniridium aufnimmt. Das an der Anode entwickelte

Apparat von Moissan zur Darstellung von Fluor.

Fluorgas geht durch eine spiralförmige Platinröhre, welche auf  $-50^{\circ}$  (ebenefalls durch Chlormethyl) abgekühlt wird, und dann durch zwei Röhren mit festem Fluornatrium, um alles anhaftende Fluorwasserstoffgas zurückzuhalten.

Die Darstellung der Fluorwasserstoffsäure wird in Retorten von Platin oder Blei vorgenommen, die mit Vorlagen aus dem gleichen Material versehen sind und gewöhnlich die in Figur 151 abgebildete Form besitzen. Apparate zur Fluorwasserstoffsäurebereitung.

Die Retorte ist aus zwei auf einander passenden Stücken zusammengesetzt. Das untere Stück hat die Gestalt eines Tiegels und dient zur Auf-

Fig. 150.

#### *Darstellung von Fluor durch Elektrolyse.*

nahme der Mischung; das obere Stück bildet den Helm mit dem Halse. An diesen schließt sich die Vorlage an, welche aus einem U-förmig gebogenen Rohre besteht, das an den Retortenhals fest angepaßt werden kann. Am

Fig. 151.

Fig. 152.

*Retorte für Flußsäure.**Darstellung von Flußsäure.*

oberen Ende besitzt dieses Rohr ein kleines Loch, welches der durch die Wärme ausgedehnten Luft und den etwa zu kräftig entwickelten sauren Dämpfen einen Ausweg verstattet.

Um mittels eines solchen Apparates Fluorwasserstoffsäure darzustellen, bringt man den fein gepulverten Flußspat in die untere Hälfte der Retorte, übergießt ihn mit dem doppelten Gewichte konzentrierter Schwefelsäure, und mischt das Ganze mit einem Spatel von Platin oder Blei gut durch einander. Hierauf setzt man den Apparat zusammen, verkittet die Fugen mit einem Lehm kitt, den man mit einem Papierstreifen festhält, umgibt die Vorlage mit Eis oder einer Kältemischung und erwärmt die Retorte im Sandbade. Darstellung der Fluorwasserstoffsäure.

Die in der Vorlage verdichtete Säure bewahrt man in einem Gefäße von Platin, Hartparaffin oder Guttapercha, welches durch einen gut eingeschliffenen Stöpsel aus dem gleichen Material genau verschlossen wird. Will man eine verdünntere Säure erhalten, so schlägt man in die Vorlage etwas Wasser vor.

Wenn man nicht im Besitze einer Platinretorte ist, und die Flußsäure aus Bleiapparaten darstellen muß, so ist dieselbe fast immer bleihaltig, wodurch sie namentlich zu analytischen Zwecken unbrauchbar wird. Bei Anwendung des in Fig. 152 (a. f. S.) abgebildeten Apparates von H. Briegleb wird dieser Übelstand vermieden, und man erhält chemisch reine Flußsäure. *a* ist eine Bleiretorte mit bei *bb'* aufzukittendem Helm *c*; *d* ist eine Vorlage aus Blei mit einem seitlichen Tubulus *e*, in welchen der Retortenhals einmündet. Der kegelförmige Deckel *f* der Vorlage ist mit einem Bleirohre *g* versehen, welches der Luft den Ausweg verstattet. In die Büchse setzt man eine mit mehr oder weniger Wasser, je nach der gewünschten Stärke der Säure, gefüllte Platinschale, die auf einem über dem Boden der Vorlage etwas erhöhten Bleikranze steht. Da die von den Wänden der Vorlage herabrieselnde flüssige Säure nicht in die Platinschale gelangen kann und ebenso durch die Stellung des Retortenhalses verhindert wird, daß die daraus abtröpfelnde Säure in die Platinschale fällt, so wird nur gasförmige Säure von dem Wasser in der Platinschale aufgenommen, und ist dieselbe daher rein. Bei dem Gebrauche des Apparates werden alle Fugen gut verkittet, die Vorlage wird durch kaltes Wasser abgekühlt und die Retorte im Sandbade mit Kohlenfeuer erhitzt.

Apparat,  
um Zeich-  
nungen in  
Glas zu  
ätzen.

Um die Wirkung der Fluorwasserstoffsäure auf Glas zu zeigen, verfährt man wie folgt: Man überzieht Glasplatten mit Ätzgrund oder Kupferstecherfirnis (man erhält denselben durch Zusammenschmelzen von 6 Tln. Mastix, 1 Tl. Asphalt, 1 Tl. Wachs und Zusatz von etwas Terpentinöl, auch wohl durch Auflösen der genannten Substanzen in rektifizirtem Terpentinöl) und gravirt hierauf mit einem Stichel in diesen Firnisüberzug Zeichnungen, durch welche das Glas an den gravirten Stellen bloßgelegt wird. Mit diesen Glasplatten bedeckt man hierauf einen Bleikasten, oder auch wohl einen geräumigen Platintiegel, oder eine Platinschale, in welcher sich ein Gemisch von fein gepulvertem Flußspat und konzentrirter Schwefelsäure befindet, welches man so gelinde erwärmt, daß der Firnis nicht schmelzen kann. Nach stattgefundener Einwirkung nimmt man den Firnis mit Terpentinöl weg, und findet nun die Zeichnung in das Glas eingeätzt. Auch ein einfacher Wachsüberzug genügt übrigens.

### V. Gruppe:

## Phosphorgruppe.

### Phosphor.

*Synonyma: Phosphorus (lat.); Phosphore (franz.); Phosphorus (engl.);*  
*Фосфоръ (fosfor, russ.).*

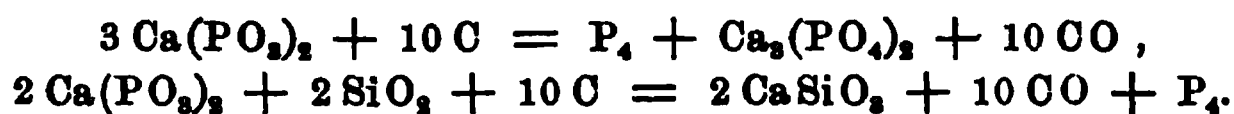
Zeichen P (franz. Ph). Atomgewicht  $P = 30,75$ . Molekulargewicht  $P_4 = 123,00$ . Specifisches Gewicht (Wasser = 1): 1,83 bei  $10^\circ$  (für die rote Modifikation 2,11, für die schwarze krystallisirte 2,34). Dampfdichte (Luft = 1): 4,4. Drei- und fünfwertig.

Vor-  
kommen.

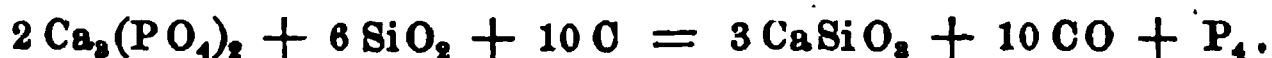
Phosphor kommt nur in gebundenem Zustande in der Natur vor, fast ausschließlich in Form von Phosphaten des Calciums (Phosphorit,

Sombrerit, Apatit, Koprolithe), des Aluminiums (Wawellit) und des Eisens (Vivianit); die mächtigsten Phosphatlager sind in Florida (Vereinigte Staaten) erschlossen. In kleinen Mengen findet sich der Phosphor in allen Gesteinsarten und infolgedessen auch in der durch Verwitterung der Felsarten entstandenen Ackererde. Er ist ein wesentlicher Bestandteil des fruchtbaren Bodens, namentlich zur Entwicklung der Samen sind der Pflanze die Phosphate unentbehrlich. Eine noch wichtigere Stelle nimmt der Phosphor in dem tierischen und menschlichen Organismus ein: hier beteiligt er sich wesentlich an dem Aufbau des gesamten Körpers, indem er sich in dem Stützapparate der Wirbeltiere, dem Knochengerüst, sehr stark anhäuft (die Knochenasche besteht fast ausschließlich aus Calciumphosphat), aber auch in die Zusammensetzung des Eiweißes und der Muskelsubstanz eingeht und in den für die Fortpflanzung und für die Denktätigkeit dienenden Substanzen, z. B. in dem Eigelb, der Hirn- und Nervensubstanz in Form organischer Phosphorverbindungen (Lecithine) eine ungemein wichtige Rolle spielt.

Zur Gewinnung des Phosphors geht man vom Calciummetaphosphat Darstellung. aus, welches aus tierischem oder mineralischem Calciumphosphat durch Einwirkung von Schwefelsäure und Erhitzen des entstandenen Monocalciumphosphats  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  erhalten wird. Dieses Calciummetaphosphat  $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$  erhitzt man in inniger Mischung mit Kohle oder mit Al mit oder ohne Zusatz von Quarzsand, zur hellen Rotglut:



Dem letzteren Verfahren giebt man gegenwärtig den Vorzug, weil dabei kein Calciumphosphat ungenützt zurückbleibt. Zur Erhitzung dient zweckmäßig ein elektrischer Ofen, nämlich der mit Wechselstrom betriebene Cowlesofen; bei der hohen Temperatur dieses Ofens kann man auch gewöhnliches Calciumphosphat mit Quarz und Kokespulver umsetzen:



Bei mittlerer Temperatur stellt Phosphor einen nahezu farblosen bis schwach gelblichen, durchscheinenden, wachsglänzenden und knoblauchähnlich riechenden starren Körper von der Konsistenz des Wachses dar, der sich auch wie dieses mit dem Messer schneiden läßt. In der Kälte dagegen ist er spröde. Wird er unter Wasser bis auf  $+44^\circ$  erwärmt, so schmilzt er zu einer farblosen Flüssigkeit, die in der Kälte wieder erstarrt; bis auf etwa  $290^\circ$  in einer Retorte, sonach bei Luftabschluß erhitzt, siedet er und verwandelt sich in einen farblosen Dampf. Ungeachtet seines hohen Siedepunktes geht er aber, beim Destilliren mit Wasser, mit den Wasserdämpfen dampfförmig über.

Physikalische Eigenschaften des weißen Phosphors.

Phosphor kann auch in Krystallen erhalten werden, wenn man ihn mit Schwefel unter Wasser zusammenschmilzt, wobei aus der geschmolzenen Masse sich ein Teil des Phosphors in Krystallen abscheidet. Auch aus seinen Lösungsmitteln scheidet er sich bei langsamer Verdunstung in Krystallen ab. Die Grundform der Phosphorkrystalle ist

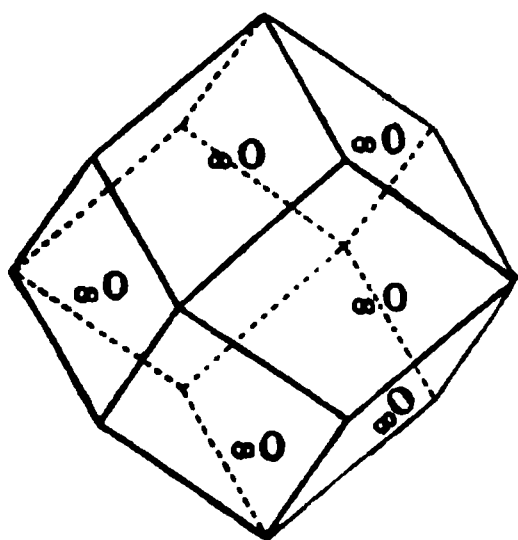
das Rhombendodekaëder (Fig. 153). In einer luftleer gemachten, dann zugeschmolzenen Glasröhre im Dunkeln aufbewahrt, wird der Phosphor ebenfalls allmählich in farblose, durchsichtige, demantglänzende, stark lichtbrechende Krystalle verwandelt, die aber dem tesseralen System anzugehören scheinen.

In Wasser ist er so gut wie unlöslich, dagegen löst er sich, wenngleich schwierig, in Alkohol, Äther, fetten und ätherischen Ölen, sehr leicht und reichlich aber in Schwefelkohlenstoff.

Chemische  
Eigen-  
schaften des  
Phosphors:  
Er leuchtet  
im Dunkeln.

Wenn man mit einer Phosphorstange an eine Mauer schreibt, so bleiben die Schriftzüge im Dunkeln eine Zeit lang leuchtend: der Phosphor leuchtet im Dunkeln. Dieses Leuchten ist eine charakteristische Eigenschaft, welcher der Phosphor seinen Namen verdankt ( $\varphi\omega\varsigma$ , *fōs*,

Fig. 153.



Krystallform des weißen Phosphors.

Langsame  
Verbren-  
nung des  
Phosphors.

Licht, und  $\varphi\acute{o}\rho\omicron\varsigma$ , *fōros*, Träger) und die Folge seiner Oxydation. Er oxydirt sich nämlich, an der Luft liegend, schon bei gewöhnlicher Temperatur, indem er dabei stets von einem leichten Rauche umgeben ist und fort und fort abnimmt, bis er endlich vollständig verschwunden und in eine syrupähnliche, stark saure Flüssigkeit: ein Gemenge von phosphoriger und Phosphorsäure, verwandelt ist. Diese Oxydation des Phosphors bei gewöhnlicher Temperatur nennt man auch wohl seine langsame Verbrennung.

Die Natur des Rauches, der den bei mittlerer Temperatur sich oxydirenden Phosphor umgibt, ist noch nicht mit voller Sicherheit ermittelt.

Er ist ein  
Osonisa-  
tionsmittel.

Wenn Phosphor in Stücken mehrere Stunden lang in großen lufthaltenden Flaschen, zur Hälfte von etwas Wasser bedeckt, bei mittlerer Temperatur liegen gelassen wird, so erlangt die in den Flaschen enthaltene Luft dadurch einen eigentümlichen Geruch — der nicht von Phosphor und den Oxydationsprodukten des Phosphors herrührt — und sehr energisch oxydirende Fähigkeiten; sie enthält dann Ozon (S. 99 und 103), Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniumnitrit.

Ist einer  
der leicht-  
entzünd-  
lichsten  
Körper.

Wird Phosphor bei Luftzutritt nur etwa bis  $+60^{\circ}$  erwärmt, so entzündet er sich und verbrennt mit glänzend weißer Flamme zu Phosphorpentoxyd. Der gewöhnliche Phosphor gehört zu den am leichtesten entzündlichen Körpern, denn seine Entzündung erfolgt nicht allein durch Wärme, sondern sogar schon durch bloßes Reiben an einem rauhen Körper, sowie dadurch, daß man auf die Oberfläche des unter Wasser geschmolzenen Phosphors Sauerstoffgas leitet. Je feiner verteilt er ist, desto leichter entzündlich ist er, und sehr fein zerteilter Phosphor entzündet sich von selbst ohne bemerkbare äußere Veranlassung. Läßt man seine Lösung in Schwefelkohlenstoff auf Filtrirpapier verdunsten, so fängt der nach dem Verdunsten im Papier



zurückbleibende, außerordentlich fein verteilte Phosphor von selbst Feuer und verbrennt zu Phosphorsäure.

Salpetersäure und Königswasser lösen ihn in der Wärme auf, indem sie ihn zu Phosphorsäure oxydiren; Chlor und Brom verbinden sich damit unter Feuererscheinung schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Mit kaustischen Alkalien und alkalischen Erden gekocht, geht er in Phosphorwasserstoffgas und unterphosphorige Säure über. Dem Kerne der Wasserstoffgasflamme erteilt er eine schön smaragdgrüne Färbung (sehr empfindliches Mittel zur Erkennung des Phosphors).

Erteilt der Wasserstoffflamme smaragdgrüne Färbung.

Der weiße Phosphor ist ein stark wirkendes Gift. Die tödliche Dosis beträgt für einen Erwachsenen durchschnittlich 0,1 g. Der Phosphor wird als solcher resorbiert und ist in der Leber, im Blute und in der Expirationsluft nachzuweisen. Typisch für die akute Phosphorvergiftung ist eine Vergrößerung der Leber, für die chronische Phosphorerkrankung eine Nekrose der Knochen, welche besonders häufig an den Zähnen oder den Kiefern aufzutreten pflegt. Der chronischen Phosphorerkrankung sind namentlich Arbeiter und Arbeiterinnen in Zündholzfabriken ausgesetzt. Als Gegengift giebt man 1 g Kupfersulfat in  $\frac{1}{2}$  Liter Wasser.

Physiologische Wirkungen.

Wie der Sauerstoff (S. 98), der Wasserstoff (S. 110), der Schwefel (S. 236), das Selen (S. 267), so vermag auch der Phosphor in verschiedenen allotropen Modifikationen aufzutreten. Außer dem weißen Phosphor  $P_4$  sind noch zwei andere Formen, der rote und der schwarze Phosphor, bekannt, welche sich mehr dem metallischen Zustande zu nähern scheinen, worauf ihr höheres spezifisches Gewicht, ihre geringere spezifische Wärme und eine gewisse Leitfähigkeit für den elektrischen Strom hinweist, welche dem weißen Phosphor abgeht. Das Molekulargewicht dieser dunkeln Modifikationen ist demnach jedenfalls nicht  $P_4$ , ist aber bisher nicht bestimmt worden, da diese Modifikationen in den gewöhnlichen Lösungsmitteln ganz unlöslich sind und beim Erhitzen sich wieder in den gewöhnlichen Phosphordampf  $P_4$  verwandeln, welcher bei sehr hohen Temperaturen noch beständig ist.

Allotrope Modifikationen des Phosphors.

Wenn gewöhnlicher Phosphor längere Zeit dem Lichte unter Wasser ausgesetzt bleibt, so wird er undurchsichtig, an der Oberfläche gelb, rötlich und endlich rein rot. Eine ähnliche Veränderung erleidet er, wenn man ihn in einer sauerstofffreien Atmosphäre längere Zeit bei einer seinem Siedepunkte nahen Temperatur von ungefähr  $250^\circ$  erhält, oder in vollkommen trockenen, luftleer gemachten, zugeschmolzenen Röhren über  $+300^\circ$  erhitzt. Er verwandelt sich dadurch nämlich in eine allotrope Modifikation, den sogenannten roten Phosphor, welche mit der gewöhnlichen kaum mehr Übereinstimmung zeigt, wie zwei dem Wesen nach verschiedene Körper.

Roter Phosphor.

Der rote Phosphor stellt ein tief rot gefärbtes, amorphes, zuweilen auch wohl krystallinisches Pulver dar, ist vollkommen geruchlos, kann

Der rote  
Phosphor  
ist nicht  
giftig.

bis auf  $250^{\circ}$  erhitzt werden, ohne zu schmelzen, leuchtet nicht im Dunkeln, entzündet sich nicht durch Reiben, verändert sich bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft nicht, ist überhaupt viel weniger entzündlich, indem er bis auf etwa  $+200^{\circ}$  an der Luft erhitzt werden muß, um sich zu entzünden, ist unlöslich in den Lösungsmitteln des gewöhnlichen Phosphors, namentlich in Schwefelkohlenstoff, und nicht giftig. Beim Zusammenreiben mit verschiedenen Metalloxyden und Superoxyden dagegen entzündet er sich mehr oder minder leicht und verbrennt mit oder ohne Explosion. Roter Phosphor ist bei  $100^{\circ}$  merklich flüchtig und kann bei vorsichtigem Erhitzen sublimiert werden; wird er in einer Atmosphäre von Kohlensäure auf  $+260^{\circ}$  erhitzt, so verwandelt er sich ohne Gewichtsveränderung wieder in gewöhnlichen.

Schwarzer  
Phosphor.

Eine dritte allotrope Modifikation des Phosphors (schwarzer, metallischer Phosphor) erhält man durch anhaltendes Erhitzen von rotem Phosphor auf  $360^{\circ}$  in zugeschmolzenen Röhren, oder durch Schmelzen mit Blei in luftleer gemachten, zugeschmolzenen Röhren. Das geschmolzene Blei löst bei hoher Temperatur etwas Phosphor auf und scheidet ihn beim Erkalten in stark metallglänzenden, schwarzen Krystallen (Rhomboëder) vom spezifischen Gewicht 2,34 bei  $15,5^{\circ}$  aus. Vielleicht ist der rote Phosphor in Wirklichkeit nicht amorph, sondern nur fein verteilter schwarzer Phosphor. Auch einige andere Modifikationen des Phosphors, welche beim raschen Abkühlen von Phosphordampf oder beim Kochen von weißem Phosphor mit Kalilauge entstehen, sind noch nicht genügend charakterisirt. Als ein besonderer „schwarzer Phosphor“ ist auch häufig ein arsenhaltiger Phosphor angesprochen worden.

Aufbewahrung  
und  
Versand.

Der weiße Phosphor kommt in Form von Kegeln in den Handel, von denen jeder mehrere Kilogramme wiegt. Nur für den kleineren Bedarf werden Stangen hergestellt. Seiner leichten Entzündlichkeit wegen kann der Phosphor nicht an der Luft gehalten werden; man pflegt ihn unter Wasser aufzubewahren. Dieses Verfahren hat aber auch sein Bedenken; schon wiederholt sind mit Wasser gefüllte Glasgefäße, welche Phosphor enthielten, durch Einfrieren gesprungen und nach dem Wiederauftauen und Abfließen des Wassers hat dann der ungeschützt daliegende Phosphor zu Bränden Veranlassung gegeben. Es ist daher empfehlenswerter, den Phosphor unter verdünntem Spiritus oder Glycerin aufzubewahren und in verlöteten Blechgefäßen zu versenden. Auch der Versand des käuflichen roten Phosphors ist nicht unbedenklich, da er fast nie frei von weißem Phosphor ist. Man prüft ihn durch Auskochen mit Schwefelkohlenstoff auf einen Gehalt an weißem Phosphor, und durch Oxydation mit Salpetersäure in der auf S. 351 beschriebenen Weise auf einen Arsengehalt. Bei dem weißen Phosphor fällt eine Prüfung auf Arsen im Marsh'schen Apparat (S. 364), wenn es sich um Handelsware handelt, immer positiv aus. Dies verdient auch in toxikologischer Hinsicht wohl beachtet zu werden.

Prüfung.

Verwendung.

Nur eine kleine Menge Phosphor findet, in minimalen Dosen (Maximaldosis 1 mg, am Tage 5 mg), Verwendung als Medikament, eine größere wird zu Vergiftungszwecken benutzt (Rattengift, Phosphorlatwergen), die Haupt-

menge des Phosphors, und zwar sowohl des weissen als des roten Phosphors, dient der Zündwarenfabrikation.

Bis Anfang dieses Jahrhunderts war in den civilisirten Ländern zur Zündholz-Feuererzeugung nur ein einziges Zündmittel im Gebrauch, welches aus Industrie. Feuerstein, Stahl und Zündschwamm bestand. 1823 kam die Döbereiner'sche Zündmaschine (S. 122, Figur 46) in den Handel, welche aber zu schwer transportabel war. Bereits im Jahre 1812 waren die von Chancel erfundenen Tunkfeuerzeuge aufgekommen, die auf der Eigenschaft der Chlorsäure beruhten, sich in Berührung mit brennbaren Substanzen zu entzünden. Das Ende eines Hölzchens war mit Schwefel, die äusserste Kuppe mit Kaliumchlorat überzogen; durch Eintunken in ein Gefäß mit Asbest und konzentrierter Schwefelsäure setzte man die Chlorsäure in Freiheit, welche dann den Schwefel und das Holz entzündete. Die ersten Reibzündhölzer, die im Jahre 1832 in den Handel kamen, trugen an ihrer empfindlichen Spitze ein Gemisch von Kaliumchlorat und Schwefelantimon, welches sich durch starke Reibung entzündete. Noch in demselben Jahre tauchten die ersten Phosphorzündhölzchen auf, die sich sehr rasch verbreiteten, da der Phosphor bereits seit der Mitte des siebzehnten Jahrhunderts als einer der kostbarsten und merkwürdigsten Körper bekannt war. 1848 entdeckte der deutsche Chemiker Böttger die „Sicherheitszündhölzer“, welche eine Zündmasse aus Kaliumchlorat und Schwefelantimon enthalten, wie die ältesten Reibzündhölzer, aber mit so viel Zusätzen und Bindemitteln, daß die Mischung durch Reibung nur sehr schwer sich entzündet, leicht dagegen an einer Reibfläche, welche roten Phosphor enthält. Diese von Schweden aus zuerst in großen Massen in den Handel gebrachten Hölzer mit besonderer Reibfläche haben seitdem für den feineren Bedarf die Zündhölzer mit weissem Phosphor, welche an jeder rauhen Fläche zünden, vielfach verdrängt, was zum Teil dem Umstande zuzuschreiben ist, daß man in neuerer Zeit den bei der Verbrennung lästig fallenden Schwefelüberzug der Hölzchen durch einen Überzug von Weichparaffin ersetzte, und für diese veränderten Bedingungen das weiche poröse Holz der schwedischen Waldungen ein besonders geeignetes Material abgab.

Wirklich phosphorfreie Zündwaren, welche weder in der Zündmasse noch in der Reibfläche Phosphor enthalten, sind sehr feuergefährlich und gegenwärtig für häusliche Zwecke fast gar nicht mehr im Handel, da sich der Phosphor mit viel größerer Sicherheit behandeln läßt, als das Knallquecksilber oder die Mischungen von Chloraten mit leicht entzündbaren Substanzen, welche den wirksamen Teil solcher phosphorfreien Zündwaren ausmachen.

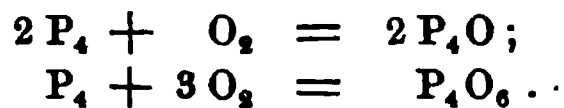
Phosphor wird hauptsächlich in Frankreich und England hergestellt. Statistische. Die jährliche Produktion beträgt insgesamt gegen 8000 Tonnen. Der Preis ist ziemlich schwankend und stellt sich im Großen durchschnittlich auf 3½ Mark pro Kilogramm.

Geschichtliches: Der Phosphor wurde zuerst 1669 von Brandt Geschichtliches. in Hamburg entdeckt, der ihn durch Glühen von eingedampftem Harne gewann. Bald darauf stellten ihn auch Kunkel und Boyle dar, aber erst, nachdem Marggraf 1757 die Phosphorsäure entdeckt hatte, zeigten Gahn und Scheele, daß der Phosphor ein Hauptbestandteil der Knochen sei und lehrten ihn aus diesen darzustellen. Der rote Phosphor wurde im Jahre 1845 von Schrötter entdeckt.

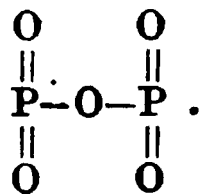
## Verbindungen des Phosphors.

Oxyde und  
Hydroxyde  
des Phos-  
phors.

Bei vorsichtiger Oxydation addirt das Phosphormolekül  $P_4$  6 Atome Sauerstoff, ohne sich dabei zu spalten, zu Phosphorsuboxyd  $P_4O$  und zu Phosphorhexoxyd  $P_4O_6$ :



Mit überschüssigem Sauerstoff bei höherer Temperatur entsteht Phosphorpentoxyd  $P_2O_5$ . Ein Phosphortetroxyd  $P_2O_4$  scheint sich beim Erhitzen des Hexoxydes  $P_4O_6$  auf 300 bis 400° zu bilden und ist vielleicht dem Stickstofftetroxyd  $N_2O_4$  analog. Die Konstitution des Phosphorhexoxydes  $P_4O_6$  ist unbekannt; wahrscheinlich steht es dem Phosphormolekül  $P_4$  noch sehr nahe und enthält die vier Phosphoratome in direkter Bindung. Jedenfalls ist dies beim Phosphorsuboxyd  $P_4O$  der Fall. Im Phosphorpentoxyd ist der Phosphor offenbar fünfwerthig; es entspricht der Formel:



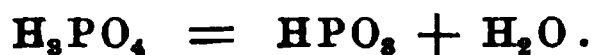
Diesem Pentoxyd entspricht die Hydroxylverbindung  $P(OH)_5$ , welche durch Abspaltung von Wasser, ganz ebenso, wie wir dies bei der entsprechenden Stickstoffverbindung  $N(OH)_5$  beschrieben haben (S. 153 und 160), in eine Reihe neuer, ihr nahe verwandter Verbindungen übergehen kann. Die Beständigkeit dieser Verbindungen ist beim Phosphor eine andere als beim Stickstoff. Während die Verbindung  $N(OH)_5$  sehr leicht zwei Moleküle Wasser abgibt unter Bildung der einbasischen Salpetersäure:



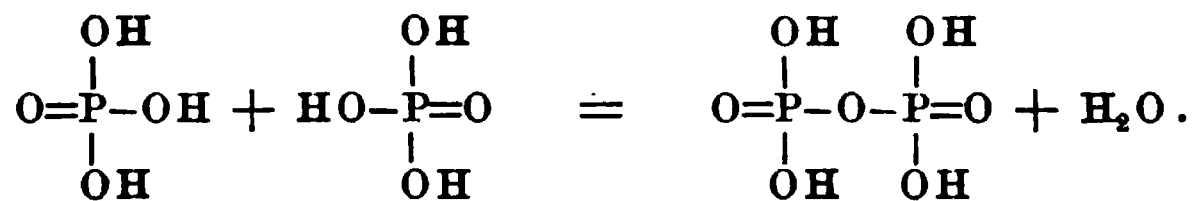
spaltet die entsprechende Verbindung des Phosphors zunächst nur ein Molekül Wasser ab unter Bildung der dreibasischen Phosphorsäure:



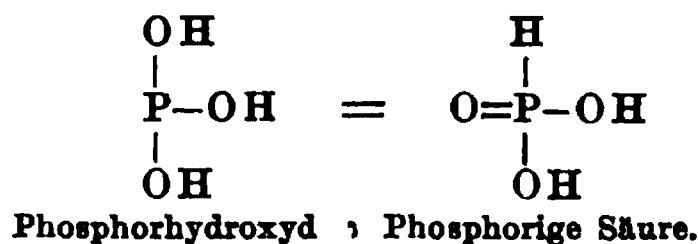
welche erst bei sehr hoher Temperatur ein weiteres Molekül Wasser verliert und in die einbasische Metaphosphorsäure übergeht:



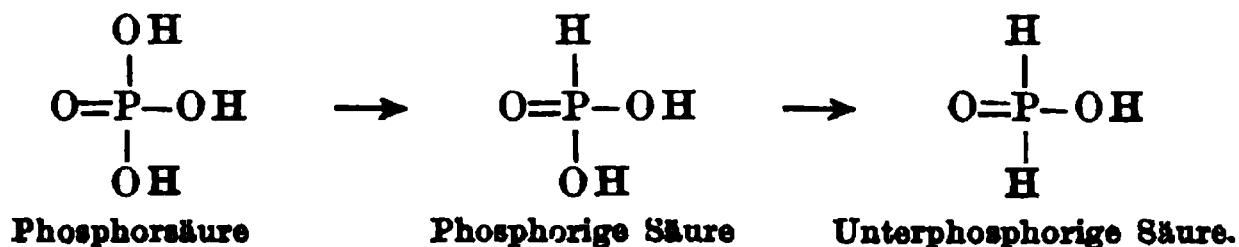
Diese letztere Reaktion vollzieht sich in mehreren Phasen, von denen sich eine leicht festhalten läßt. Es spaltet sich nämlich zunächst aus zwei Molekülen der dreibasischen Phosphorsäure nur ein Molekül Wasser ab, wodurch die vierbasische Pyrophosphorsäure  $H_4P_2O_7$  entsteht:



Gegen Sauerstoff dreiwertig aufzutreten, zeigt der Phosphor sehr geringe Neigung. Das Phosphorhydroxyd  $\text{P}(\text{OH})_3$  ist nur in einigen organischen Verbindungen bekannt; sobald man es in freiem Zustande darstellen will, lagert es sich in eine Verbindung des fünfwertigen Phosphors, die phosphorige Säure, um (Michaelis und Becker):



Die Umsetzung erinnert sehr an die Verwandlung des ebenfalls nur in Form organischer Verbindungen erhältlichen, in freiem Zustande aber nicht beständigen Hydroxyds des vierwertigen Schwefels  $\text{SO}(\text{OH})_2$  in ein Derivat eines sechswertigen Schwefels, die schweflige Säure (S. 239). Wie die schweflige Säure aus der Schwefelsäure dadurch entsteht, daß ein Hydroxyl durch Wasserstoff ersetzt wird, so die phosphorige Säure aus der dreibasischen Phosphorsäure. Dieser Prozeß läßt sich beim Phosphor noch einmal wiederholen und führt dann zur unterphosphorigen Säure:



Diese Phosphorverbindungen unterscheiden sich von den in gewisser Hinsicht ähnlichen Verbindungen des Schwefels dadurch, daß Wasserstoffatome, welche direkt mit Phosphor verbunden sind, nicht durch Metall ersetzbar sind, wie dies doch bei den direkt an Schwefel gebundenen Wasserstoffatomen der schwefligen Säure, des Schwefelwasserstoffs und der Thioschwefelsäure der Fall ist, welche geradezu einen sauren Charakter tragen. Infolgedessen ist von den drei besprochenen Säuren des Phosphors nur die Phosphorsäure  $\text{H}_3\text{PO}_4$  dreibasisch, die phosphorige Säure  $\text{H}_3\text{PO}_3$  dagegen zweibasisch, die unterphosphorige Säure  $\text{H}_3\text{PO}_2$  einbasisch.

Gegen Chlor und gegen Wasserstoff tritt der Phosphor dreiwertig auf und bildet die Verbindungen  $\text{PCl}_3$  und  $\text{PH}_3$ . Diese Verbindungen vermögen aber bei niedriger Temperatur noch zwei weitere Affinitäten zu äußern; das Phosphorchlorür  $\text{PCl}_3$  addirt direkt Chlor und bildet das feste Phosphorchlorid  $\text{PCl}_5$ ; eine Verbindung  $\text{PH}_5$  ist freilich ebensowenig darstellbar wie ein Körper  $\text{NH}_5$ , aber die beiden Affinitäten des Phosphors, welche im Phosphorwasserstoff  $\text{PH}_3$  noch frei sind, äußern sich darin, daß der Phosphorwasserstoff, analog dem Ammoniak, Säuren unter Bildung salzartiger Verbindungen zu addiren vermag. Die bekannteste dieser Verbindungen ist das Jodphosphonium  $\text{PH}_4\text{J}$ ; man nennt diese Körper Phosphonium-

verbindungen, weil sie die Atomgruppe  $-PH_4$  enthalten, welche dem Ammonium  $-NH_4$  (S. 198), ganz analog ist.

### Oxyde des Phosphors.

Phosphor-  
suboxyd.

Übergießt man granulirten weißen Phosphor mit einem Gemisch von 1 Volum 10prozentiger Natronlauge und 2 Volumen Alkohol, so entsteht allmählich eine dunkelrote Lösung, welche auf Zusatz verdünnter Säuren Phosphorsuboxyd  $P_4O$  fallen läßt. Phosphorsuboxyd bildet ein gelbes bis orangerotes Pulver, welches an der Luft leicht Feuchtigkeit anzieht und Phosphorwasserstoff bildet. Im feuchten Zustande entzündet es sich schon bei  $90^\circ$ : erhitzt man es trocken unter Luftabschluß, so zerfällt es in Phosphor und Phosphorpentoxyd.

Phosphor-  
hexoxyd.

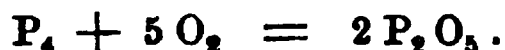
Das Phosphorhexoxyd,  $P_4O_6 = 218,27$ , ist ein Produkt der unvollständigen Verbrennung des Phosphors in trockener Luft bei niedriger Temperatur und enthält 56,37 Prozent Phosphor neben 43,63 Prozent Sauerstoff. Ehe man sein Molekulargewicht kannte, welches sowohl durch die Dampfdichte als auch aus der Gefrierpunktserniedrigung in Benzol bestimmt werden kann, bezeichnete man diese Verbindung als Phosphortrioxyd, weil die Zusammensetzung mit der Formel  $P_2O_3$  im Einklange schien. Ganz verwerflich ist der veraltete Name „Phosphorigsäureanhydrid“, denn mit der phosphorigen Säure hat das Phosphorhexoxyd seinem chemischen Verhalten nach nichts zu thun. Es bildet bei freiwilliger Sublimation im Vakuum große Krystalle, welche bei  $22,5^\circ$  schmelzen und beim Erkalten wieder zu langen Säulen erstarren. Warmes Wasser wirkt auf das Oxyd mit großer Heftigkeit ein, wobei sich neben unlöslichen, amorphen, noch wenig untersuchten Substanzen dreibasische Phosphorsäure  $H_3PO_4$  und Phosphorwasserstoff  $PH_3$  bildet.

Phosphor-  
tetroxyd.

Erhitzt man Phosphorhexoxyd auf 300 bis  $400^\circ$ , so spaltet sich freier Phosphor ab und es entsteht ein neues Oxyd, welches als Phosphortetroxyd  $P_2O_4$  angesprochen wird.

Phosphor-  
pentoxyd.

Das normale Produkt der Verbrennung des Phosphors bei genügendem Sauerstoffzutritt ist das Phosphorpentoxyd  $P_2O_5$ :



Darstellung.

Man erhält es durch Verbrennung von Phosphor in vollkommen trockener, atmosphärischer Luft. Das Anhydrid setzt sich dabei in weißen, schneeähnlichen Flocken am Boden und an den Wandungen des Gefäßes ab und muß so rasch wie möglich mit einem Platinspatel gesammelt und in einer vollkommen trockenen Flasche aufbewahrt werden.

Eigen-  
schaften.

Das Phosphorpentoxyd,  $P_2O_5 = 140,90$ , auch wegen seiner Beziehungen zur Phosphorsäure als Phosphorsäureanhydrid bezeichnet, besteht aus 43,64 Prozent Phosphor und 56,36 Prozent Sauerstoff. Es bildet eine weiße, schneeähnliche, flockige Masse, in Rotglut schmelzbar und sublimierbar. Durch Sublimation erhält man es in



kleinen monoklinen Krystallen, durch Schmelzen in einer glasigen Form. Es ist außerordentlich hygroskopisch und zieht aus der Luft begierig Wasser an, indem es dabei zu einer stark sauren Masse zerfließt, welche im wesentlichen aus Metaphosphorsäure  $\text{HPO}_3$  besteht. Wirft man es in Wasser, so vereinigt es sich damit unter sehr starker Erhitzung in explosionsartiger Reaktion, ähnlich wie das Schwefeltrioxyd. Da das Phosphorpentoxyd bei gewöhnlicher Temperatur nicht flüchtig ist und sich so außerordentlich leicht mit Wasser oder Wasserdampf zu einer ebenfalls nicht flüchtigen Verbindung vereinigt, so ist es das wertvollste Trockenmittel für Gase, welches wir besitzen, und findet daher bei feineren physikalischen und chemischen Untersuchungen sehr vielfache Verwendung. Auch bei organischen Synthesen dient das Phosphorpentoxyd in ähnlicher Weise als Entwässerungsmittel, wie wir es bei der Darstellung des Stickstoffpentoxydes gesehen haben (S. 171). Das käufliche Pentoxyd enthält häufig noch unverbrannten Phosphor, namentlich roten Phosphor, der sich durch seine Farbe verrät. Es soll rein weiß aussehen, ein staubiges, lockeres (nicht backiges, feuchtes) Pulver bilden und an feuchter Luft zu einer klaren Flüssigkeit zerfließen, die mit Schwefelwasserstoff keinen Niederschlag von Schwefelarsen geben darf.

Verwendung als Trockenmittel

Prüfung.

### Phosphorsäure, $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

*Synonyma:* *Acidum phosphoricum* (lat.); *Orthophosphorsäure*; *dreibasische Phosphorsäure*; *Acide phosphorique* (franz.); *Phosphoric acid* (engl.); *Фосфорная кислота* (*fosfornaja kislota*, russ.).

Molekulargewicht  $\text{H}_3\text{PO}_4 = 97,27$ . Prozentische Zusammensetzung: 65,30 Prozent Sauerstoff, 31,62 Prozent Phosphor, 3,08 Prozent Wasserstoff. Schmelzpunkt  $42^\circ$ . Spezifisches Gewicht der geschmolzenen Säure 1,88 bei  $18^\circ$ .

Außer den bereits bei Phosphor aufgeführten tierischen Substanzen und Mineralien bilden seit einigen Jahrzehnten die Nebenprodukte der Darstellung von Schmiedeeisen, Gußeisen und Stahl eine wichtige Quelle für die Gewinnung von Phosphaten und von Phosphorsäure. Dasjenige Material, in welchem der Phosphorgehalt des Roheisens sich bei der Reinigung anhäuft, ist die Thomasschlacke, welche wesentliche Mengen von vierbasisch phosphorsaurem Calcium  $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$  enthält. Freie Orthophosphorsäure ist in der Natur bisher noch nicht nachgewiesen. Die Knochen enthalten reichliche Mengen von phosphorsaurem Calcium, während die Säfte des tierischen Organismus, namentlich das Blut, einen großen Reichtum an phosphorsauren Alkalien zeigen. Im Pflanzenreiche sind vorzugsweise die Samen der Leguminosen und Cerealien durch einen hohen Gehalt an Phosphaten ausgezeichnet.

Vorkommen.

Wenn man Phosphor mit Salpetersäure zu Phosphorsäure oxydirt und, nach der Auflösung sämtlichen Phosphors, die Salpetersäure

Darstellung.



durch Abdampfen verjagt, so bleibt Phosphorsäure im Rückstande (vergl. Technik und Experimente, S. 351). Auch aus Knochenasche erhält man dreibasische Phosphorsäure durch Zerlegung mit Schwefelsäure. Die Knochenasche besteht nämlich im wesentlichen aus dreibasisch-phosphorsaurem Calcium, welches durch Digestion mit Schwefelsäure in schwefelsaures Calcium und dreibasische Phosphorsäure zerlegt wird. Die vom schwefelsauren Calcium abfiltrirte saure Flüssigkeit wird abgedampft, geglüht, in Wasser aufgenommen und abermals bis auf etwa 320° erhitzt, um die überschüssige Schwefelsäure zu entfernen, und hierauf wieder in Wasser gelöst, wobei etwas phosphorsaures Magnesium unlöslich abgeschieden wird, welches ebenfalls aus Knochenasche stammt.

Eigen-  
schaften.

Die wässrige dreibasische Phosphorsäure hat im konzentriertesten Zustande Syrupkonsistenz, mischt sich aber in allen Verhältnissen mit Wasser, und bildet damit eine wasserklare, farblose, stark sauer schmeckende und reagirende Flüssigkeit, welche nur sehr geringe ätzende Eigenschaften besitzt und vollkommen ungiftig ist.

*Specifisches Gewicht verdünnter Phosphorsäure bei 15°:*

Gehalt an $H_3PO_4$ Prozent	Specifisches Gewicht	Gehalt an $H_3PO_4$ Prozent	Specifisches Gewicht
5	1,028	45	1,306
10	1,057	50	1,349
15	1,087	55	1,393
20	1,120	60	1,440
25	1,153	70	1,537
30	1,189	80	1,648
35	1,226	90	1,767
40	1,265	100	1,887

Sie ist ein gutes Lösungsmittel für phosphorsaures Calcium, nicht aber für Metalle und Metalloxyde, mit denen sie meist unlösliche oder schwer lösliche Verbindungen giebt. Sie ist eine schwächere Säure, wie Salpetersäure und Schwefelsäure; allein, da sie weniger flüchtig ist als diese, so treibt sie dieselben in der Hitze aus ihren Verbindungen aus. Sie kann aus ihrer syrupdicken Lösung auch krystallisirt erhalten werden, und bildet dann vier- und sechseitige schiefe Prismen. Wird ihrer Auflösung in Wasser von bekanntem Wassergehalte so viel Wasser durch Abdampfen entzogen, daß der Rückstand das specifische Gewicht 1,88 und genau die der Formel  $H_3PO_4$  entsprechende Zusammensetzung zeigt, so erstarrt er beim Erkalten zu einer Krystallmasse vom Schmelzpunkt 41,8°. Die dreibasische Phosphorsäure fällt Albumin nicht, und giebt auch mit Chlorbaryum keinen Niederschlag. Salpetersaures Silber erzeugt in den Lösungen ihrer Salze einen zeisiggelben

Salpeter-  
saures Sil-  
ber giebt  
einen gelben  
Nieder-  
schlag,  
Albumin  
keinen.

Niederschlag von dreibasisch-phosphorsaurem Silber. Sie bildet drei Reihen von Salzen.

Wird die Lösung der dreibasischen Phosphorsäure bis zur Syrupkonsistenz abgedampft, so verändert sie sich nicht; wird aber dieser Syrup noch stärker erhitzt, so geht er in Pyrophosphorsäure über; gegläht, verwandelt sich diese in Metaphosphorsäure; diese aber verflüchtigt sich bei Rotglut als solche.

Die Metaphosphorsäure oder einbasische Phosphorsäure (*acidum phosphoricum glaciale*),  $\text{HPO}_3 = 79,39$ , wird so als eine glasartige Masse von eisähnlichem Aussehen erhalten, die in reinem Zustande 60,01 Prozent Sauerstoff, 38,73 Prozent Phosphor und 1,26 Prozent Wasserstoff enthält; die käufliche Metaphosphorsäure ist selten frei von Natron, Kalk oder Magnesia. Je mehr sie von diesen Basen enthält, desto mehr gleicht die geschmolzene Masse dem Glase (daher die Namen glasige Phosphorsäure oder Phosphorglas); die reine Säure ist dagegen klebrig und zerfließt sehr leicht an der Luft. In Wasser löst sie sich zunächst unverändert auf; die Lösung zeigt die Eigenschaft, Chlorbaryumlösung zu fällen und in einer filtrirten Lösung von Hühnereiweiß in Wasser einen sehr voluminösen Niederschlag zu erzeugen. Beim langen Stehen, schneller beim Kochen, verlieren sich diese Eigenschaften, indem die Metaphosphorsäure allmählich in gewöhnliche dreibasische Phosphorsäure übergeht:



Diese Umwandlung läßt sich beschleunigen, wenn man der Lösung starke Säuren oder Alkalien zusetzt, indessen ist es nicht ganz leicht, sie völlig bis zu Ende zu führen. Der Vorgang erscheint auf den ersten Blick einfach als Umkehrung der beim Erhitzen der dreibasischen Phosphorsäure auftretenden Reaktion:



in Wirklichkeit besteht aber zwischen beiden Prozessen eine sehr wesentliche Verschiedenheit. Bei der Wasserabspaltung aus dreibasischer Phosphorsäure tritt zuerst Pyrophosphorsäure auf; bei der Addition von Wasser an Metaphosphorsäure bildet sich dagegen ohne Zwischenprodukt sofort dreibasische Phosphorsäure. Die Metaphosphorsäure entsteht auch aus Phosphorpentoxyd leicht, läßt sich aber nicht durch Wasserentziehung in das Pentoxyd zurückverwandeln.

Die Pyrophosphorsäure,  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7 = 176,70$ , entsteht durch Einwirkung von Metaphosphorsäure  $\text{HPO}_3$  oder von Phosphoroychlorid  $\text{POCl}_3$  auf gewöhnliche Phosphorsäure  $\text{H}_3\text{PO}_4$  in der Wärme; man stellt sie dar durch Erhitzen von gewöhnlicher Phosphorsäure auf  $213^\circ$ ; wenn eine mit Wasser verdünnte Probe mit Silbernitrat keinen gelben Niederschlag mehr giebt, sondern einen rein weißen, so ist die Reaktion beendet. In Wasser ist sie sehr leicht löslich; die wässrige Lösung ist noch beständiger als diejenige der Metaphosphorsäure; um

sie vollständig in gewöhnliche Phosphorsäure zurückzuverwandeln, muß man sie mit mäßig konzentrierter Schwefelsäure kochen oder mit Alkalien schmelzen. Pyrophosphorsäure enthält 62,94 Prozent Sauerstoff, 34,80 Prozent Phosphor und 2,26 Prozent Wasserstoff; sie wird auch als Paraphosphorsäure bezeichnet.

**Phosphate.**

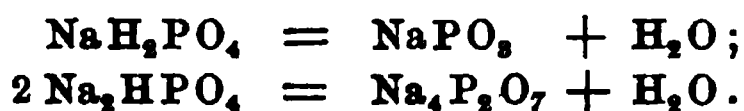
Die gewöhnliche Phosphorsäure ist eine dreibasische Säure und bildet drei Reihen von Salzen, z. B. drei Natriumsalze:

$\text{NaH}_2\text{PO}_4$	$\text{Na}_2\text{HPO}_4$	$\text{Na}_3\text{PO}_4$
1. Mononatriumphosphat	2. Dinatriumphosphat	3. Trinatriumphosphat

Von den Alkalisalzen, die alle leicht löslich sind, sind die der ersten Reihe angehörigen stark sauer, die der dritten Reihe ätzend alkalisch, beständig sind hier nur die Salze der zweiten Reihe; sie schmecken brotartig und reagieren auf Lackmus deutlich alkalisch, gegen Phenolphthalein dagegen neutral. Die Phosphorsäure verhält sich demnach gegen Alkalien so wie eine ziemlich schwache Säure: die normalen Salze, in denen alle vertretbaren Wasserstoffatome durch Metall ersetzt sind, und die man sonst auch als neutrale Salze zu bezeichnen pflegt (vergl. S. 165), verdienen in diesem Falle einen solchen Namen nicht. Auch die Salze der zweiten Reihe, welche doch schon ein freies, durch Metall ersetzbares Wasserstoffatom enthalten, reagieren noch, wenngleich schwach, alkalisch, und können daher nicht wohl als „saure Salze“ bezeichnet werden, wozu man doch nach ihrer Zusammensetzung versucht sein könnte. Ähnliche Erscheinungen beobachtet man bei schwachen Säuren häufig; besonders ausgeprägt werden wir sie bei den Dikarbonaten wiederfinden (vergl. unten bei Kohlenstoff). Soweit bieten also die Erscheinungen bei der Phosphorsäure dem Verständnis keine besonderen Schwierigkeiten. Sehr merkwürdige Erscheinungen begegnen uns aber, wenn wir von den Alkalisalzen der Phosphorsäure zu ihren Verbindungen mit Schwermetallen übergehen. Im allgemeinen haben die Hydroxyde der Schwermetalle die Fähigkeit, Säuren fest zu binden, in geringerem Maße als die Alkalien; diese gelten als starke, jene als schwache Basen (vergl. S. 164). Um so auffallender muß es erscheinen, daß die Phosphorsäure mit den Schwermetallen meist außerordentlich beständige Verbindungen liefert, in denen sämtliche drei Wasserstoffatome durch Metall ersetzt sind. Von diesen Verbindungen, die alle in Wasser, häufig auch in verdünnten Säuren unlöslich sind, haben besondere Wichtigkeit das gelbe Silberphosphat  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ , das braune Ferriphosphat  $\text{FePO}_4$ , das Stanniphosphat  $\text{Sn}_2(\text{PO}_4)_4$  (vergl. S. 166) und das phosphorsaure Uranyl. Mit den Alkalierdmetallen bildet die Phosphorsäure ebenfalls unlösliche normale Phosphate, wie z. B. Calciumphosphat  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , die aber in Säuren sehr leicht unter Bildung saurer Salze löslich sind. Werden von den drei Wasserstoffatomen der Phosphorsäure zwei durch ein zweiwertiges Alkalierdmetall, das dritte durch Ammonium, Rubidium oder Kalium ersetzt, so entstehen sehr einfache charakteristische Doppelsalze, von denen namentlich das Ammoniummagnesiumphosphat  $\text{NH}_4\text{MgPO}_4$  zu merken ist.

**Metaphosphate und Pyrophosphate.**

Die Metaphosphate entstehen beim Glühen der Phosphate der ersten Reihe, die Pyrophosphate beim Glühen der Phosphate der zweiten Reihe, z. B.:



Calciumpyrophosphat kommt als Mineral vor (Pyrophosphorit von Westindien). Das ebenfalls unlösliche weiße Bleipyrophosphat giebt mit Schwefelwasserstoff neben schwarzem Schwefelblei eine Lösung von freier

Pyrophosphorsäure, die sich in der Kälte ohne Zersetzung eindunsten läßt. Die Metaphosphate besitzen die Eigentümlichkeit, im Schmelzflusse Metalloxyde aufzulösen unter Bildung von Glasflüssen, welche häufig eine charakteristische Färbung besitzen. Dies benutzt man in der analytischen Chemie zur Erkennung der Metalloxyde. Welche Reaktionen bei dieser Glasbildung vor sich gehen, wird bei Kieselsäure näher besprochen werden.

Die Erkennung der Phosphorsäure ist dadurch einigermaßen erschwert, daß die verschiedenen Formen, in denen die Phosphorsäure auftritt, in ihren Reaktionen erheblich von einander abweichen. Hat man nur auf die gewöhnliche dreibasische Phosphorsäure Rücksicht zu nehmen, so gelingt die Abscheidung leicht in der Weise, daß man die salpetersaure Lösung bei sehr gelinder Wärme mit einer ebenfalls salpetersauren Lösung von molybdänsaurem Ammonium versetzt, wobei gelbes, unlösliches phosphormolybdänsaures Ammonium ausfällt. Pyrophosphorsäure oder Metaphosphorsäure müssen durch Schmelzen mit Ätzalkalien aufgeschlossen werden, ehe man diese Probe anstellt. Zur Bestimmung der Phosphorsäure löst man das phosphormolybdänsaure Ammonium in Ammoniak und versetzt mit einer salmiakhaltigen ammoniakalischen Lösung von Chlormagnesium. Es fällt Ammoniummagnesiumphosphat, welches beim Glühen in das bequem wägbare Magnesiumpyrophosphat  $Mg_2P_2O_7$  übergeht.

Nachweis  
und Bestimmung der  
Phosphorsäure.

Will man Metaphosphorsäure als solche erkennen, so genügt die Reaktion mit Eiweiß und mit Chlorbaryum; freie Phosphorsäure fällt Chlorbaryum nur dann, wenn sie in Form von Metaphosphorsäure vorhanden ist. Die Pyrophosphorsäure ist von der gewöhnlichen Phosphorsäure am leichtesten durch die weiße Farbe ihres Silbersalzes zu unterscheiden und von der Metaphosphorsäure dadurch, daß sie mit den Lösungen von Eiweiß und von Chlorbaryum nicht reagiert.

Phosphorsäure findet als Genußmittel (zu Limonaden und dergl.) Verwendung. Sie muß frei sein von Salpetersäure, Schwefelsäure, Schwermetallen, Erden und von Arsen. Auch ein Gehalt an Pyrophosphorsäure würde zu beanstanden sein, da diese gesundheitsschädlich wirkt. Metaphosphorsäure dient zum Nachweis von Eiweiß in tierischen Flüssigkeiten, sowie zur Darstellung von Gläsern für feinere optische Zwecke. Zur Prüfung löst man sie in wenig rauchender Salzsäure, wobei ein etwaiger Natriumgehalt in Form von Chlornatrium unlöslich zurückbleibt.

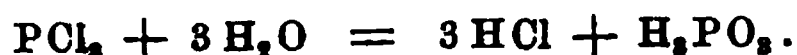
Verwendung und  
Prüfung.

## Phosphorige Säure, $H_3PO_3$ .

*Synonyma: Acidum phosphorosum (lat.); Acide phosphoreux (franz.); Phosphorous acid (engl.).*

Molekulargewicht  $H_3PO_3 = 81,39$ . Prozentische Zusammensetzung: 58,53 Prozent Sauerstoff, 37,78 Prozent Phosphor, 3,69 Prozent Wasserstoff.

Phosphorige Säure erhält man durch Einwirkung von Phosphor-chlorür auf Wasser (vergl. S. 343 und 352):



Auch wenn Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur der Luft ausgesetzt wird, bildet sich unter anderem phosphorige Säure.

Eigenschaft.

Die phosphorige Säure bildet farblose, leicht lösliche Krystalle oder in weniger reinem Zustande eine syrupdicke, sehr saure Flüssigkeit. Beim Erhitzen setzt sie sich in Orthophosphorsäure und Phosphorwasserstoffgas um:



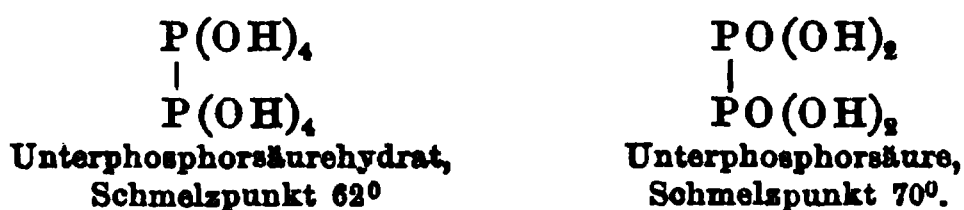
Die phosphorige Säure ist ein sehr starkes Reduktionsmittel.

Die phosphorige Säure ist ein sehr kräftiges Reduktionsmittel, indem sie große Neigung besitzt, sich zu Orthophosphorsäure zu oxydieren, und daher der Luft und vielen Metalloxyden den Sauerstoff entzieht. Sie wurde früher für sehr giftig gehalten, besitzt aber nach neueren Untersuchungen keine nennenswerten toxischen Eigenschaften.

Sie enthält, wie obige Formel lehrt, drei Atome Wasserstoff, von denen aber nur zwei durch Metalle auf dem Wege der Salzbildung leicht vertreten werden können. Dies findet in der auf S. 331 gegebenen Strukturformel der phosphorigen Säure seine Erläuterung. Von den drei Atomen Wasserstoff sind nämlich nur zwei Hydroxylgruppen angehörig, mithin auf dem Wege der Salzbildung durch Metalle ersetzbar: das dritte ist direkt an den Phosphor angelagert. Die Salze der phosphorigen Säure setzen sich beim Erhitzen in pyrophosphorsaure und Phosphorwasserstoff um.

Polyphosphorige Säuren und Unterphosphorsäure.

Wenn sich mehrere Moleküle phosphoriger Säure unter Wasserabspaltung kondensieren, so entstehen polyphosphorige Säuren:  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{H}_5\text{P}_3\text{O}_7$ ,  $\text{H}_7\text{P}_5\text{O}_{11}$ . Tritt eine solche Wasserabspaltung zwischen einem Molekül phosphoriger Säure und einem Molekül Phosphorsäure ein, so gelangen wir zur Unterphosphorsäure  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ . Da sich diese, wie Salzer fand, bei der langsamen Oxydation feuchten Phosphors  $\text{P}_4$  neben phosphoriger Säure direkt bildet, so enthält sie wahrscheinlich die beiden Phosphoratome noch in direkter Bindung:



### Unterphosphorige Säure, $\text{H}_3\text{PO}_2$ .

Molekulargewicht  $\text{H}_3\text{PO}_2 = 65,51$ . Prozentische Zusammensetzung: 48,49 Prozent Sauerstoff, 46,93 Prozent Phosphor, 4,58 Prozent Wasserstoff.

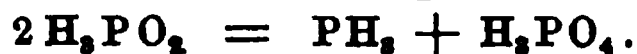
Bildung.

Wenn man Phosphor mit Kali, Kalk oder Baryt und Wasser kocht, so bildet sich ein unterphosphorigsaures Salz, unter gleichzeitiger Entwicklung von Phosphorwasserstoffgas. Die freie Säure erhält man durch Zerlegung des unterphosphorigsauren Baryums mit verdünnter Schwefelsäure oder durch Behandlung des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff (S. 353).

Eigenschaft.

Im reinen Zustande bildet die unterphosphorige Säure eine weiße, aus großen Krystallblättern bestehende Masse, die bei  $+17,4^\circ$  schmilzt, in jedem Verhältnisse in Wasser löslich ist und sehr leicht zu einer

sauren syrupdicken Flüssigkeit zerfließt. Sie zersetzt sich beim Erhitzen in Orthophosphorsäure und Phosphorwasserstoffgas:



Auch die unterphosphorige Säure ist ein sehr kräftiges Reduktionsmittel, welches aus sehr vielen Metalllösungen regulinisches Metall ausscheidet; sie reduziert auch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu  $\text{SO}_2$  und S.

Sie ist ein sehr kräftiges Reduktionsmittel.

Obgleich die unterphosphorige Säure drei Atome Wasserstoff enthält, so ist sie doch nur einbasisch und liefert nur eine Reihe von Salzen mit 1 Atom Metall. Dieses Verhalten erklärt sich, wenn man annimmt, daß sie nur ein Hydroxyl enthält, während die beiden andern Wasserstoffatome direkt an den Phosphor gebunden sind (S. 331). Ihre Salze verwandeln sich bei Zutritt der Luft allmählich in orthophosphorsaure Salze. Beim Erhitzen zersetzen sie sich unter Entwicklung von Phosphorwasserstoff und hinterlassen ein Gemenge von meta- und pyrophosphorsaurem Salz, oder von metaphosphorsaurem Salz und Phosphormetall. Beim Kochen mit Kalihydrat in wässriger Lösung entwickeln sie Wasserstoffgas und verwandeln sich in orthophosphorsaure Salze. Neuerdings hat man vorgeschlagen, unterphosphorigsaure Salze in der Zündholzindustrie zu verwenden.

### Verbindungen des Phosphors mit Wasserstoff.

Die einfachste Verbindung des Phosphors mit Wasserstoff ist das dem Ammoniak analoge Phosphorwasserstoffgas  $\text{PH}_3$ . Der flüssige Phosphorwasserstoff  $\text{H}_2\text{P}-\text{PH}_2$  ist dem Hydrazin  $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$  analog (S. 192). Dem Phosphormolekül  $\text{P}_4$  steht offenbar der feste Phosphorwasserstoff  $\text{P}_4\text{H}_2$  sehr nahe, den man durch Auflösung von Phosphorcalcium in warmer konzentrierter Salzsäure bei Abschluß der Luft erhält.

Fester Phosphorwasserstoff.

Wenn sich kein Gas mehr entwickelt, so wird der Rückstand mit kaltem Wasser abgewaschen und unter der Luftpumpe getrocknet. Er bildet sich außerdem noch auf mannigfaltige Weise: durch Behandlung von Phosphorkalium mit Wasser, durch Einwirkung von Chlor auf Phosphorwasserstoffgas, durch Einleiten von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoffgas in konzentrierte Salzsäure, endlich durch freiwillige Zersetzung des letzteren im Tageslichte. Frisch bereitet, bildet der feste Phosphorwasserstoff ein schön gelbes, flockiges Pulver, am Lichte sich allmählich orange färbend, geschmack- und geruchlos, oder (wenn nicht ganz rein) von schwachem Phosphorgeruch, schwerer als Wasser, im Dunkeln nicht leuchtend, in trockener Luft sich unzersetzt erhaltend. Bis auf  $200^\circ \text{C}$ . erhitzt, oder mit einem Hammer geschlagen, entzündet er sich; an feuchter Luft zersetzt er sich allmählich, durch oxydirende Agentien rasch und zuweilen mit Explosion. In Wasser und Alkohol ist er unlöslich. Unter diesen Flüssigkeiten dem Sonnenlichte ausgesetzt, oxydirt er sich allmählich unter Entwicklung von Wasserstoffgas.

### Flüssiger Phosphorwasserstoff, $\text{P}_2\text{H}_4$ .

Molekulargewicht  $\text{P}_2\text{H}_4 = 65,50$ . Spezifisches Gewicht 1,016 bei  $16^\circ$ . Prozentische Zusammensetzung: 93,90 Prozent Phosphor, 6,10 Prozent Wasserstoff.

Der flüssige Phosphorwasserstoff bildet sich bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf gasförmigen Phosphorwasserstoff. Ein Ge-

Bildung.



misch von festem, flüssigem und gasförmigem Phosphorwasserstoff entsteht aus Phosphorcalcium und Wasser.

**Darstellung.** In eine dreihalsige Flasche von 2 Liter Inhalt bringt man  $1\frac{1}{2}$  Liter Wasser, leitet Wasserstoff durch den Apparat, erwärmt im Wasserbade auf  $60^\circ$  und giebt durch eine weite Glasröhre, welche durch den mittelsten Hals der Flasche geht und bis in das Wasser eintaucht, im Laufe von 15 bis 20 Minuten 50 g Phosphorcalcium in erbsengroßen Stücken hinein. Die abziehenden Gase treten durch eine leere Flasche, in der sich das Wasser kondensiert, und dann in ein Kondensationsgefäß, welches durch Eiswasser gekühlt wird. Hier verdichtet sich der flüssige Phosphorwasserstoff.

**Eigenschaften.**

Der Phosphorwasserstoff  $P_2H_4$  bildet eine farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit, die in Wasser untersinkt, ohne sich darin zu lösen. Er ist nur unter teilweiser Zersetzung flüchtig; der Siedepunkt liegt nach Gattermann bei  $58^\circ$ , nach andern Autoren sehr viel niedriger. Die Eigenschaften der Verbindung sind nicht mit genügender Genauigkeit bekannt, da sie der Behandlung außerordentliche Schwierigkeiten entgegenstellt, an die Luft gebracht, schon bei gewöhnlicher Temperatur sich von selbst entzündet und mit blendendweißer Flamme unter Verbreitung dicken, weißen Rauches verbrennt. In Terpentinöl und Alkohol ist sie löslich, zersetzt sich dabei aber äußerst rasch.

Der flüssige Phosphorwasserstoff setzt sich sehr leicht von selbst, und unter dem Einflusse vieler anderer Körper in festen Phosphorwasserstoff und Phosphorwasserstoffgas (nicht selbstentzündliches) um:



Alle Körper, welche dem Phosphorwasserstoffgase seine Selbstentzündlichkeit nehmen, zersetzen auch den flüssigen Phosphorwasserstoff. Wird flüssiger Phosphorwasserstoff auch in nur geringer Menge brennbaren Gasen beigemischt, so erlangen dieselben die Eigenschaft der Selbstentzündlichkeit.

### Phosphorwasserstoffgas, $PH_3$ .

Molekulargewicht  $PH_3 = 33,75$ . Dichte (Luft = 1) 1,178 (berechnet 1,171). Prozentische Zusammensetzung: 91,11 Prozent Phosphor, 8,89 Prozent Wasserstoff. Zusammensetzung nach dem Volumen: 100 ccm geben 150 ccm Wasserstoffgas und 25 ccm Phosphordampf.

**Vorkommen.**

Es liegt keine Thatsache vor, woraus sich das Vorkommen des Phosphorwasserstoffgases in der Natur mit Bestimmtheit ergeben würde. Man hat angeführt, daß beim Faulen phosphorhaltiger Stoffe, so namentlich beim Faulen der Fische, Phosphorwasserstoffgas sich bilden könne, und hat damit die Sage von den Irrlichtern in Zusammenhang gebracht, ohne aber irgend welche Beweise zu liefern.

**Darstellung.**

Das Phosphorwasserstoffgas bildet sich durch Erhitzen von Phosphor mit Kalk- oder Barythydrat, oder durch Kochen von Phosphor mit konzentrierter Kalilauge:





Auch durch Zersetzung von Phosphorcalcium durch Wasser, und durch Behandlung eines Gemenges von Phosphorkupfer und Cyankalium mit Wasser erhält man selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas. Das nicht selbstentzündliche erhält man durch Erhitzen von phosphoriger oder unterphosphoriger Säure, ferner bei Zersetzung des Phosphorcalciums durch Chlorwasserstoffsäure, bei Behandlung von Kaliumhydroxyd und Phosphor mit Weingeist, endlich, wenn man ein Gemisch von Phosphorkupfer und Cyankalium statt mit Wasser mit Weingeist behandelt. Das nach diesen Methoden dargestellte Gas enthält stets Wasserstoffgas beigemengt.

Völlig reines, nicht selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas erhält man durch Zersetzung von Jodphosphonium  $PH_4J$  (s. unten) durch Alkalien:



Phosphorwasserstoff  $PH_3$  ist luftförmig und verdichtet sich erst bei ziemlich starkem Drucke (etwa 30 Atmosphären) zu einer bei  $-85^\circ$  siedenden Flüssigkeit, welche bei noch niedrigerer Temperatur zu einer durchscheinenden, krystallinischen, bei  $-132,5^\circ$  schmelzenden Masse erstarrt. Das Gas ist in Wasser unlöslich, wird aber von einer salzsauren Kupferchlorürlösung reichlich aufgenommen, indem sich eine Verbindung von der Zusammensetzung  $PH_3CuCl$  bildet. Wenn man diese Lösung erwärmt, entwickelt sich reines Phosphorwasserstoffgas. Der Geruch des Phosphorwasserstoffgases ist widerwärtig und erinnert an faule Fische; das Gas ist sehr giftig. Eigen-  
schaften.

Das sogenannte selbstentzündliche Phosphorwasserstoffgas ist ausgezeichnet durch die Eigenschaft, sich, sowie es an die Luft kommt, von selbst zu entzünden, und mit grossem Glanze zu Phosphorsäure zu verbrennen; wenn das Gas in einzelnen Blasen aus Wasser an die Luft tritt, so erzeugen dieselben, indem sie verbrennen, einen dicken, weissen Rauch, der sehr regelmässige Ringe bildet, die sich langsam in die Luft erheben. Längere Zeit über Quecksilber aufbewahrt, erleidet das Gas eine Veränderung, indem sich an den Gefässwänden ein gelber Absatz bildet, worauf das Gas dann seine Selbstentzündlichkeit verloren hat. — Die zweite Modifikation, das nicht selbstentzündliche Phosphorwasserstoffgas, entzündet sich an der Luft von selbst zwar nicht, wohl aber schon, wenn es bis auf  $100^\circ$  erwärmt wird, oder mit einem brennenden Körper in Berührung kommt. Seine übrigen Eigenschaften sind dieselben, wie die des selbstentzündlichen Gases. Selbstent-  
zündliches  
und nicht  
selbstent-  
zündliches  
Gas.

Die Selbstentzündlichkeit des Phosphorwasserstoffgases ist keine dem vollkommen reinen Gase zukommende Eigenschaft, sondern rührt nur davon her, daß dem Gase eine kleine Menge des flüssigen Phosphorwasserstoffs  $P_2H_4$  beigemengt ist, der die Fähigkeit besitzt, sich an der Luft von selbst zu entzünden, und auch andern brennbaren Gasen, z. B. dem Wasserstoff, Selbstentzündlichkeit zu verleihen. Indem das selbstentzündliche Gas längere Zeit aufbewahrt wird, wird Die Selbst-  
entzünd-  
lichkeit  
rührt von  
einer ge-  
ringen Bei-  
mischung  
flüssigen  
Phosphor-  
wasserstoffs  
her.

dieser Körper zersetzt, und deshalb geht dadurch die Selbstentzündlichkeit verloren. Alle diejenigen Substanzen, welche den flüssigen Phosphorwasserstoff zersetzen, nehmen dem Gase daher auch die Selbstentzündlichkeit; dahin gehören unter andern Äther, Alkohol und Terpentinöl; wenn man aber dem nicht selbstentzündlichen Gase etwas Stickoxyd oder salpetrige Säure zumischt, so wird es wieder selbstentzündlich. Indem nämlich dadurch einem Teile des Gases  $\text{PH}_3$  ein Atom H entzogen wird, wird der flüssige Phosphorwasserstoff gebildet, der sich als Dampf dem übrigen Gase beimengt und dasselbe entzündlich macht.

Kupfer und mehrere andere Metalle entziehen dem Gase beim Erhitzen Phosphor, indem sich Phosphormetalle bilden, und reiner Wasserstoff zurückbleibt. Silberoxyd wird durch Phosphorwasserstoff in Phosphorsilber verwandelt.

Das Phosphorwasserstoffgas hat viele Analogien mit dem Ammoniak.

Das Phosphorwasserstoffgas besitzt nur sehr schwach basische Eigenschaften, jedoch zeigt es nicht nur in dem Typus seiner Zusammensetzung, sondern auch in seinem Verhalten eine gewisse Übereinstimmung mit dem Ammoniak  $\text{NH}_3$  und verbindet sich wie dieses mit Bromwasserstoff, Jodwasserstoff und gewissen Chlormetallen zu Verbindungen, welche große Analogie mit den betreffenden Ammoniakverbindungen zeigen. Diese Verbindungen sind als Salze des Phosphoniumhydroxyds zu betrachten, welchem die Formel  $\text{PH}_4.\text{OH}$  zukommt. Diese Verbindung bildet sich auch durch direkte Vereinigung von Phosphorwasserstoff mit Wasser, ist aber nur bei niedrigerer Temperatur und hohem Drucke beständig.

Phosphoniumhydroxyd.

### Verbindungen des Phosphors mit Stickstoff, Schwefel, Chlor, Brom, Jod.

Phospham.

Durch Einwirkung von Ammoniak auf Phosphorpentachlorid  $\text{PCl}_5$ , durch Erhitzen von Phosphor oder Phosphorcalcium mit Salmiak bildet sich ein fester, weißer Körper, das Phospham  $\text{PN}_2\text{H}$ , welches als Stickwasserstoffsäure aufgefaßt werden kann, deren eines Stickstoffatom durch ein Phosphoratom ersetzt ist (Vidal). Durch weniger erschöpfende Einwirkung von Ammoniak auf die Halogen- und Sauerstoffverbindungen des Phosphors bilden sich eine Reihe von Substanzen, welche außer Phosphor, Stickstoff und Wasserstoff auch noch Sauerstoff enthalten. Sie werden Phosphamide und Phosphaminsäuren genannt.

Phosphamide, Phosphaminsäuren.

Schwefelphosphor.

Schwefel ist in weißem Phosphor (etwa zu 25 Prozent) löslich und erniedrigt dessen Schmelzpunkt so stark, daß das Gemisch bei gewöhnlicher Temperatur flüssig bleibt. Verbindungen von Phosphor mit Schwefel werden erhalten, indem man ein Gemisch von rotem Phosphor mit Schwefelpulver erhitzt. Je nach dem Mengenverhältnisse erhält man dabei verschiedene Verbindungen, von denen das Phosphortrisulfid  $\text{P}_2\text{S}_3$  hervorzuheben ist, welches zur Darstellung von Thiophen  $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$  Verwendung findet.

310 g roter Phosphor werden mit 480 g gepulvertem Schwefel gemischt und das Pulver löffelweise in einen auf dem Bunsenbrenner erhitzten hessischen Tiegel eingetragen. Nach dem Eintragen jeder Portion schließt man den Tiegel mit einem Deckel, worauf sofort die Reaktion eintreten muß. Nachdem das ganze Gemisch eingetragen ist, läßt man den Tiegel soweit erkalten, daß die Masse nur noch eben geschmolzen ist, und gießt das Phosphorsulfid auf ein Eisenblech aus. Das erstarrte Produkt wird noch warm in Stücke geschlagen und in eine gut schließende Flasche gefüllt.

Darstellung  
von Phos-  
phortri-  
sulfid.

Das Phosphortrisulfid  $P_2S_3$  bildet harte, graugelbe, krystallinische Massen vom specifischen Gewicht 2,0 und dem Schmelzpunkt  $167^\circ$ , beim Liegen an der Luft wird das Phosphortrisulfid schnell feucht und entwickelt Schwefelwasserstoff. Außer dem Phosphortrisulfid findet in der organischen Chemie mitunter auch das Phosphorpentasulfid,  $P_2S_5$ , Verwendung, welches erst bei  $275^\circ$  schmilzt und infolge seines hohen Siedepunktes ( $530^\circ$ ) leicht durch fraktionirte Destillation gereinigt werden kann: es krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff in fast farblosen Krystallen.

Phosphor-  
pentasulfid.

Mit Chlor vereinigt sich der Phosphor schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Feuererscheinung. Ist Phosphor im Überschusse vorhanden, so bildet sich flüssiges Phosphorchlorür,  $PCl_3$ ; bei überschüssigem Chlorgas dagegen festes Phosphorchlorid,  $PCl_5$ .

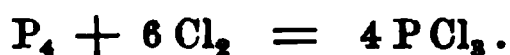
Chlorphos-  
phor.

### Phosphorchlorür, $PCl_3$ .

*Synonyma: Phosphorus trichloratus; Phosphortrichlorid, Dreifach-Chlorphosphor.*

Molekulargewicht  $PCl_3 = 136,29$ . Specifisches Gewicht (Wasser = 1) 1,613 bei  $0^\circ$ . Dampfdichte (Luft = 1) 4,742 (berechnet 4,721). Prozentische Zusammensetzung: 77,44 Prozent Chlor, 22,56 Prozent Phosphor. Zusammensetzung nach dem Volumen: 100 ccm Phosphorchlorürdampf enthalten nahezu 150 ccm Chlorgas und 25 ccm Phosphordampf.

Das Phosphorchlorür wird dargestellt, indem man Chlorgas über Phosphor leitet:



Die Reaktion findet ohne äußere Wärmezufuhr statt, indem der Phosphor mit fahlem Lichte verbrennt (S. 354). Das überdestillirende Chlorür bildet eine wasserhelle, stark rauchende Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1,613 bei  $0^\circ$ , besitzt einen sehr heftigen, zu Thränen reizenden Geruch, siedet bei  $+76^\circ$  und schmilzt bei  $-112^\circ$ . Mit Wasser zerfällt das Chlorür unter Erhitzung in Salzsäure und phosphorige Säure:



mit rauchender Salzsäure reagirt es weniger heftig, es entwickelt sich ein regelmäßiger Strom von Chlorwasserstoffgas, aber die Mischung wird nicht heiß, sondern kühlt sich im Gegenteil unter die Anfangstemperatur ab; deswegen eignet sich diese Umsetzung besonders zur

Darstellung.

Darstellung der phosphorigen Säure (S. 352). Durch Sauerstoffaufnahme geht das Phosphorchlorür, an trockener Luft langsam, schnell beim Erwärmen mit trockenen Oxydationsmitteln, in Phosphoroxychlorid  $\text{POCl}_3$  über.

Verwendung.

Das Phosphorchlorür findet namentlich in der organischen Chemie Verwendung zur Darstellung von Säurechloriden, da es mit sehr vielen hydroxylhaltigen Substanzen so reagiert, daß das Hydroxyl durch Chlor ersetzt wird. Da sich daneben phosphorige Säure bildet, so darf man bei allen diesen Umsetzungen die Reaktionsmasse nur auf dem Wasserbade erwärmen, da bei höherer Erhitzung die phosphorige Säure unter Bildung von Phosphorwasserstoff zerfällt und daher leicht Explosionen eintreten. Zur Erkennung und Prüfung des Phosphorchlorürs dient die Siedepunktsbestimmung. Das Phosphorchlorür geht bereits aus dem Wasserbade leicht und vollständig über, während die andern Phosphorhalogenverbindungen wesentlich höhere Siedepunkte besitzen.

### Phosphorchlorid, $\text{PCl}_5$ .

*Synonyma: Phosphorus pentachloratus (lat.); Phosphorpentachlorid.*

Molekulargewicht  $\text{PCl}_5 = 206,65$ . Prozentische Zusammensetzung: 85,12 Prozent Chlor, 14,88 Prozent Phosphor.

Bildung und Darstellung.

Phosphorchlorid bildet sich bei der Einwirkung überschüssigen Chlorgases auf weißen Phosphor. Man stellt es dar durch Überleiten von Chlor über kühl gehaltenes Phosphortrichlorid bis zum Erstarren des Reaktionsproduktes:



Physikalische Eigenschaften.

Das Phosphorchlorid bildet eine feste weiße, oder doch nur schwach gelbliche, glänzend krystallinische Masse, welche bereits bei gewöhnlicher Temperatur sehr flüchtig ist und bei etwa  $148^\circ$  in den luftförmigen Zustand übergeht, ohne vorher zu schmelzen (vergl. S. 146). Erhitzt man aber die Verbindung in einem geschlossenen Rohre, so schmilzt sie unter dem so erhöhten Drucke bei  $148^\circ$  und erstarrt beim Erkalten in durchsichtigen Säulen. Überhitzt man das luftförmig gewordene Phosphorpentachlorid, so färbt sich der zunächst farblose Dampf grünlich und diese Färbung nimmt mit der Temperatur zu. Die Ursache dieses höchst merkwürdigen Verhaltens liegt darin, daß sich freies Chlorgas bildet, indem das Phosphorchlorid sich in ganz ähnlicher Weise zersetzt, wie dies die höheren Chloride des Schwefels bereits bei ganz niedriger Temperatur thun:



Hiermit stehen auch die Volumverhältnisse des Phosphorpentachlorids in vollem Einklange.

Volumverhältnisse.

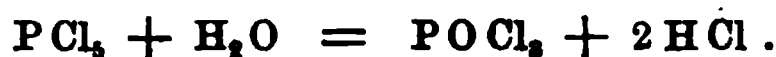
Das Volumgewicht des Phosphorchloriddampfes giebt nur bei möglichst niedrig gehaltener Temperatur in einer Atmosphäre von Chlorgas der Molekularformel  $\text{PCl}_5$  entsprechende Zahlen; in höheren Temperaturen nimmt das Volumgewicht beständig ab, indem das Chlorid in Phosphorchlorür

und Chlor zerfällt, eine Dissociation, welche bei 336° vollständig wird, so daß dann der Dampf ein Gemenge von  $\text{PCl}_3$  und  $\text{Cl}_2$  darstellt, welche beiden sich aber beim Erkalten wieder zu Phosphorchlorid vereinigen.

Das Phosphorchlorid, welches in ganz trockener Luft bei 100° Chemische  
Eigen-  
schaften. bereits unverändert in farblosen Krystallen sublimiert, raucht an gewöhnlicher Luft sehr stark, indem der Phosphorchloriddampf sich mit dem Wasserdampf der Luft sofort umsetzt. In überschüssiges Wasser eingetragen, zersetzt sich das Chlorid sofort unter Zischen und starker Erhitzung. Die entstandene Flüssigkeit enthält Phosphorsäure und Salzsäure:



Läßt man dagegen wenig Wasser oder Wasserdampf (feuchte Luft) auf überschüssiges Phosphorchlorid einwirken, so entweicht Salzsäuregas und es hinterbleibt flüssiges Phosphoroxychlorid:



Phosphorchlorid findet namentlich in der organischen Chemie zur Darstellung von Chloriden Verwendung. Auf hydroxylhaltige Körper wirkt es in ähnlicher Weise ein, wie das Phosphorchlorür, nur daß sich hier als Nebenprodukt nicht phosphorige Säure, sondern Phosphoroxychlorid bildet. Außerdem setzt es sich mit vielen sauerstoffhaltigen Kohlenstoffverbindungen so um, daß neben Phosphoroxychlorid organische Chloride entstehen, die an Stelle eines Sauerstoffatoms 2 Atome Chlor enthalten. Endlich kann das Phosphorpentachlorid auch in der Weise chlorirend wirken, daß der Wasserstoff organischer Verbindungen durch Chlor ersetzt wird, indem sich nebenbei Salzsäuregas und Phosphorchlorür bildet. Leitet man gleichzeitig Ohlorgas durch die Mischung, so wird das Phosphorchlorür sogleich wieder in Phosphorchlorid zurückverwandelt, welches wieder auf eine neue Menge der organischen Verbindung chlorirend einwirken kann. Daher ist das Phosphorchlorid ein sehr wirksamer Chlorüberträger; Kohlenwasserstoffe oder ähnliche Verbindungen, welche Ohlorgas allein nicht oder doch nur sehr langsam aufnehmen, werden häufig sehr schnell und glatt unter Salzsäureentwicklung in Chlorverbindungen übergeführt, wenn man ihnen vor dem Einleiten des Ohlorgases etwas Phosphorpentachlorid zugiebt. Verwendung.

Reines Phosphorpentachlorid muß fast farblos sein und ein vollkommen trockenes Aussehen besitzen. Man bewahrt es in sehr sorgfältig geschlossenen Gefäßen aus Steingut oder Glas auf, deren gut eingeschliffene Stopfen mit Vaseline gedichtet oder mit geschmolzenem Paraffin umgossen werden. Ein einmal vernachlässigtes Phosphorpentachlorid fällt meist sehr rasch der völligen Zersetzung anheim, da es ständig Salzsäuregas entwickelt und die Gefäße infolge dieses Überdruckes nicht mehr dicht zu halten sind. Prüfung  
und Auf-  
bewahrung.

## Phosphoroxychlorid, $\text{POCl}_3$ .

*Synonyma: Chlorphosphorsäure; Chlorphosphoryl.*

Molekulargewicht  $\text{POCl}_3 = 152,17$ . Spezifisches Gewicht 1,712 bei 0°. Schmelzpunkt wenig unter 0°, Siedepunkt 107,2°. Prozentische Zusammensetzung: 69,37 Prozent Chlor, 20,20 Prozent Phosphor, 10,43 Prozent Sauerstoff. Zusammensetzung nach dem Volumen: 100 ccm Phosphoroxychloriddampf enthalten 150 ccm Ohlorgas, 50 ccm Sauerstoffgas, 25 ccm Phosphordampf.

**Bildung.**

Phosphoroxychlorid bildet sich bei der Oxydation des Phosphorchlorürs und bei der Einwirkung von wenig Wasser oder Wasserdampf auf Phosphorchlorid, auch beim Erhitzen von Phosphorchlorid mit Phosphorpentoxyd:



Auch viele organische Sauerstoffverbindungen verwandeln das Phosphorchlorid in Phosphoroxychlorid.

**Darstellung.**

Man stellt das Phosphoroxychlorid dar durch Eintragen von Kaliumchlorat in Phosphorchlorür, welches sich in einer mit Rückflußkühlung versehenen Retorte befindet:



auch aus Phosphorpentachlorid mit Borsäure oder mit Oxalsäure:



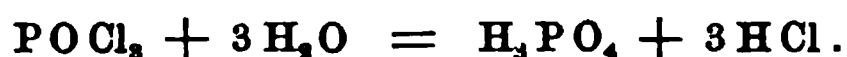
Wo es sich um Darstellung von Phosphoroxychlorid in großem Maßstabe handeln sollte, kann man auch phosphorsauren Kalk bei Gegenwart von Chlorgas mit Kohle oder Kohlenoxyd reduzieren.

**Physikalische Eigenschaften.**

Das Phosphoroxychlorid ist eine stark lichtbrechende, farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit, die dem Phosphorchlorür sehr ähnlich riecht, aber erheblich höher siedet, nämlich bei  $107,2^\circ$ ; bei  $150^\circ$  hat der Dampf eine Dichte von 5,334, bei hoher Temperatur dehnt er sich sehr stark aus, scheint sich also zu zersetzen. Bei der Abkühlung in einer Kältemischung erstarrt das Phosphoroxychlorid, schmilzt aber wieder unter  $0^\circ$ .

**Chemische Eigenschaften.**

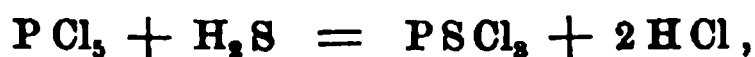
Das Phosphoroxychlorid wirkt auf Wasser unter Erhitzung ein:



Die Salze schwacher Sauerstoffsäuren werden beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid zersetzt unter Bildung von phosphorsauren Salzen neben dem Chlorid der entsprechenden Säure. In der organischen Chemie verlaufen diese Reaktionen meist sehr glatt und das Phosphoroxychlorid dient daher zur Darstellung von Säurechloriden.

**Phosphorsulfochlorid.**

Die dem Phosphoroxychlorid entsprechende Schwefelverbindung, das Phosphorsulfochlorid  $\text{PSCl}_3$ , erhält man durch Erhitzen von Phosphorchlorür mit Schwefel auf  $130^\circ$  im zugeschmolzenen Rohre, sowie durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Phosphorpentachlorid:



daher geben auch viele Sulfide (Schwefelantimon, Schwefelkohlenstoff) mit Phosphorpentachlorid das Phosphorsulfochlorid. Dieses ist flüssig, farblos, stark lichtbrechend und riecht aromatisch. Das spezifische Gewicht ist 1,682 bei  $0^\circ$ , der Siedepunkt  $125^\circ$ . Durch Wasser wird es allmählich in Phosphorsäure, Salzsäure und Schwefelwasserstoff verwandelt.

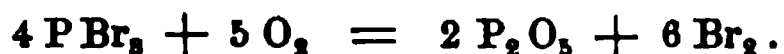
**Chlorphosphorstickstoff.**

Chlorphosphorstickstoff  $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_6$  erhält man, wenn das Produkt der Einwirkung von Phosphorchlorid auf Ammoniak mit Äther ausgezogen und letzterer verdunstet wird. Bildet sich auch, wenn ein Gemisch von 1 Teil Phosphorchlorid und 2 Teilen Salmiak erhitzt wird. Krystallisiert aus Chloroform oder Schwefelkohlenstoff in farblosen, rhombischen Prismen, die bei  $114^\circ$  schmelzen. Siedet zwischen  $250$  bis  $260^\circ$ . Unlöslich in Wasser.



### Phosphor mit Brom, Jod, Fluor.

Mit Brom bildet der Phosphor ganz analoge Verbindungen wie mit Chlor. Man löst weissen Phosphor in Schwefelkohlenstoff, kühlt in Eiswasser ab und läßt flüssiges Brom zutropfen. Das in Schwefelkohlenstoff schwer lösliche Phosphorpentabromid  $\text{PBr}_5$  scheidet sich in derben, citronengelben oder roten Krystallen aus. Beim Erwärmen schmilzt es leicht zu einer roten Flüssigkeit, bildet dann einen roten Dampf, der aber schon bei  $100^\circ$  in Brom und Phosphortribromid zerfällt. Das Phosphortribromid ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit vom Siedepunkte  $175^\circ$  und dem specifischen Gewichte 2,925 bei  $0^\circ$ . Von dem Phosphorchlorür unterscheidet es sich dadurch, daß es die Haut und Papier gelb färbt und brennbar ist:

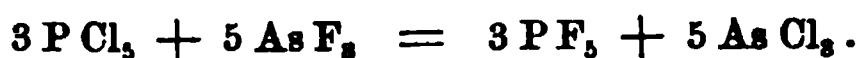


Gegen Jod verhält sich der Phosphor wesentlich anders. Er verbindet sich ebenfalls leicht damit, aber die beim Chlor und Brom so charakteristische Pentahalogenverbindung ist nicht zu erhalten, statt dessen ausser dem Trijodid  $\text{PJ}_3$  noch ein Jodür  $\text{PJ}_2$ , welches vielleicht dem flüssigen Phosphorwasserstoff analog ist; die Formel ist nach Troost zu verdoppeln, also  $\text{P}_2\text{J}_4$  analog dem  $\text{P}_2\text{H}_4$ . Jodphosphor.

Phosphorjodür  $\text{PJ}_2$  bildet orangerote, lange, biegsame Prismen, die bei  $110^\circ$  schmelzen und durch Wasser sogleich, analog den Chlorverbindungen des Phosphors, zersetzt werden. Sie müssen in zugeschmolzenen Glasröhren aufbewahrt werden. Man erhält es durch Behandlung von Phosphor mit Schwefelkohlenstoff und Jod. Phosphorjodür.

Phosphorjodid  $\text{PJ}_3$  ist eine dunkelrote, krystallinische, etwas unter  $55^\circ$  schmelzende Masse; es ist zerfließlich und zersetzt sich in Wasser, und ebenso in feuchter Luft unter Bildung von Jodwasserstoff, phosphoriger Säure und gelben, nicht näher studirten Flocken. Auch diese Verbindung wird durch Einwirkung von Jod auf in Schwefelkohlenstoff gelösten Phosphor erhalten. Phosphorjodid.

Dem Fluor gegenüber hat der Phosphor keine Neigung, dreiwertig aufzutreten; ein Phosphorfluorür  $\text{PF}_2$  ist nur auf Umwegen zu erhalten. Das Phosphorfluorid  $\text{PF}_3$  entsteht dagegen leicht durch Umsetzung von Phosphorchlorid mit Fluorarsen  $\text{AsF}_3$ : Phosphorfluorid.



Es ist gasförmig, hat die Dichte 4,49 (berechnet 4,40) und läßt sich verflüssigen, bei niedriger Temperatur auch krystallisirt erhalten. Es zeigt erst bei sehr hoher Temperatur Neigung, sich nach der Gleichung



zu zersetzen und greift daher bei gewöhnlicher Temperatur Glas nicht an. Mit Stickstoffdioxid bildet es eine feste, weisse, krystallinische Verbindung  $\text{PNO}_2\text{F}_3$ , welche nur bei niedriger Temperatur beständig ist. Mit wenig Wasserdampf bildet das Phosphorfluorid Phosphoroxxyfluorid  $\text{POF}_3$ , welches ebenfalls farblos und gasförmig ist, bei  $-50^\circ$  sich verflüssigt, bei noch niedriger Temperatur fest wird und im flüssigen Zustande bei gewöhnlicher Temperatur einen Druck von 15 Atmosphären ausübt; von Wasser wird das luftförmige Phosphoroxxyfluorid aufgenommen, aber nicht im unveränderten Zustande; die Lösung enthält Phosphorsäure und Flußsäure.

Verbindungen, welche ausser Phosphor und Halogen noch Wasserstoff enthalten, bilden sich durch Addition von Halogenwasserstoffsäuren an Phosphorwasserstoff  $\text{PH}_3$  und entstehen ebenfalls durch Phosphoniumhalogenverbindungen.



Einwirkung der Halogenwasserstoffsäuren auf Phosphoniumhydroxyd,  $\text{PH}_4(\text{OH})$  (Seite 342). Bei diesen Phosphoniumhalogenverbindungen, welche im Anschluß an die Ammoniumsalze bei den Alkalien behandelt werden sollen, ist bemerkenswert, daß die Beständigkeit des Jodphosphoniums  $\text{PH}_4\text{J}$  eine große ist, während die entsprechende Verbindung des Broms wenig beständig, die des Chlors höchst zersetzlich ist und eine entsprechende Fluorverbindung überhaupt noch nicht dargestellt werden konnte.

### Chemische Technik und Experimente.

Darstellung  
von Phosphor  
im  
Kleinen.

Zur Darstellung des Phosphors für Demonstrationszwecke bereitet man sich etwas Natriummetaphosphat, indem man Phosphorsalz im Platintiegel bis zum ruhigen Schmelzen erhitzt. Die gepulverte Schmelze mischt man mit Aluminiumfeile und Sand. Erhitzt man die Mischung in einem vorher mit Wasserstoffgas gefüllten Rohre, so beginnt eine lebhafte Reaktion und weißer Phosphor destilliert in die mit Wasser gefüllte Vorlage über (Rossel und Frank).

Darstellung  
von rotem  
Phosphor  
im Großen.

Die Darstellung des Phosphors im Großen beruht auf der elektrischen Schmelzung von Phosphaten mit Quarzsand und Kohle, welche die älteren

Fig. 154.

Verfahren ganz verdrängt zu haben scheinen. Um den so gewonnenen weißen Phosphor in roten Phosphor umzuwandeln, bedient man sich eines geschlossenen Kessels *f* mit Porzellaneinsatz *g* (Figur 154). Zur gleichmäßigen Erhitzung des weißen Phosphors ist die Fenerung keine direkte, sondern um den Kessel *f* sind noch zwei weitere Kessel *b* und *a* angeordnet, von denen der äußere Kessel *a* mit einer Legierung von gleichen Teilen Zinn und Blei angefüllt wird, während der Zwischenraum *e* zwischen *f* und *b* Sand enthält. Man trocknet den Phosphor sorgfältig ab, giebt ihn in den Porzellaneinsatz *g*, schließt den Deckel *m* und den Hut *c* und erhitzt allmählich, wobei Luft, Feuchtigkeit

#### *Darstellung von rotem Phosphor.*

und Phosphorwasserstoff durch das Rohr *i*, den Hahn *k* und das mit Wasser und etwas Quecksilber beschickte Kesselchen *j* entweichen. Dann erhält man längere Zeit auf der Temperatur von  $280^\circ$ , schließt den Hahn *k* und läßt erkalten. Diese Apparatur läßt sich im Kleinen leicht durch ein Glaskölbchen nachahmen, welches man vor dem Einbringen des weißen Phosphors, um Entzündungen zu vermeiden, mit trockenem Kohlendioxydgas anfüllt und mit einem unter Quecksilber tauchenden Gasableitungsrohr versieht. Der Glasapparat gewährt dann den Vorteil, daß man die Umwandlung des Phosphors an der Farbenänderung direkt beobachten kann. Der

als Rohprodukt erhaltene rote Phosphor ist nie frei von unverändertem weißen Phosphor. Zur Reinigung schüttelt man ihn mit einer Chlorcalciumlösung vom spezifischen Gewicht 1,34 unter Zusatz von etwas Schwefelkohlenstoff, wobei der rote Phosphor untersinkt, eine Lösung des weißen Phosphors in Schwefelkohlenstoff aber auf der Chlorcalciumlauge schwimmt. Durch Auskochen mit konzentrierter Natronlauge kann der rote Phosphor vollends von weißem Phosphor befreit werden; das Handelsprodukt ist aber selten rein.

Die Eigenschaften des Phosphors werden durch folgende Versuche veranschaulicht:

1. Die Verbrennung des Phosphors wird zweckmäßig auf einem Porzellanteller in einem Schälchen vorgenommen und eine trockene Glasglocke über den Teller gestülpt. Das gebildete Phosphorpentoxyd sammelt sich auf dem Teller und an den Wänden der Glocke an (Fig. 25, S. 97; vergl. auch Darstellung von Phosphorpentoxyd, S. 850).
2. Entzündung des Phosphors durch Reiben eines Stückchens Phosphor in einer unglasirten Reibschale.
3. Verbrennung unter Wasser durch Sauerstoffgas. Zu diesem Versuche bringt man etwas Phosphor in ein weites Reagirrohr, giebt Wasser darauf, erwärmt im Wasserbade bis zum Schmelzen des Phosphors und leitet hierauf aus einem Gasometer Sauerstoffgas zu dem Phosphor (Fig. 155).

Experimente mit Phosphor.

#### *Verbrennung von Phosphor unter Wasser.*

Das untere Ende der Zuleitungsröhre besteht zweckmäßig aus einem Messingrohr, welches an das Glasrohr mittels eines Stückchens vulkanisirten Kautschuks angepaßt ist. 4. Um die Selbstentzündung des Phosphors in feiner Verteilung zu erläutern, löst man etwas Phosphor in Schwefelkohlenstoff und tränkt mit dieser Lösung Papierstreifen, welche man an der Luft trocknen läßt. Sobald das Lösungsmittel verdunstet ist, fangen die Streifen von selbst Feuer und verbrennen mit glänzendem Lichte. 5. Das Leuchten des Phosphors im Dunkeln zeigt man, indem man mit einer Phosphorstange in verdunkeltem Lokale an einer Tafel schreibt. 6. Die Flüchtigkeit des Phosphors mit Wasserdämpfen zeigt sich, wenn man Phosphorstreichhölzer oder sonstige weißen Phosphor enthaltende Materialien aus einem Kölbchen mit langem aufsteigendem Kondensationsrohre und absteigendem Kühler der Destillation mit Wasser unterwirft. Da, wo die Dämpfe in den abgekühlten Teil des Kühlrohres einströmen, bemerkt man im Dunkeln einen leuchtenden Ring. In der Vorlage findet man unter dem überdestillirten Wasser Phos-

phorkügelchen. Dieser Versuch findet auch in der forensischen Chemie Anwendung, wenn es sich um den Nachweis des Phosphors bei Vergiftungen in Organen, im Mageninhalt, in Speisen handelt (Mitscherlich's Verfahren).

Dusart's  
Nachweis  
des Phos-  
phors.

Sehr charakteristisch für den freien Phosphor ist auch die smaragdgrüne Färbung, welche bereits eine sehr kleine Menge von Phosphordampf der Wasserstoffflamme erteilt (Figur 156). Man entwickelt das Wasserstoffgas in *W* aus reinen Materialien, wäscht es in *F* mit Silbernitratlösung und entzündet es dann bei *r*, wobei die Flamme farblos und fast unsichtbar sein muß. Will man dies wirklich erreichen, so darf man freilich nicht, wie in der Figur gezeichnet, das Wasserstoffgas direkt aus einer Glasspitze aus-

*Phosphorhaltiger Wasserstoff brennt mit smaragdgrüner Flamme.  
(Dusart's Nachweis des Phosphors.)*

*W Wasserstoffapparat, F Waschflasche mit Silbernitrat, r Wasserstoffkontrollflamme, r<sub>1</sub> phosphordampfhaltige Flamme, K Untersuchungsobjekt.*

strömen lassen, sondern muß eine Platinspitze oder allenfalls auch einen Specksteinbrenner anwenden. Erweist sich die Flamme als farblos, das Wasserstoffgas also als rein, so läßt man es durch den Kolben *K* treten, in dem das auf Phosphor zu prüfende Untersuchungsobjekt auf dem Wasserbade erwärmt wird. Das Kalrohr *E* befreit das austretende Wasserstoffgas von beigemengtem Schwefelwasserstoff und die Flamme *r*, erscheint, namentlich wenn man eine lange enge Glasröhre über die Flamme schiebt, in ihrer ganzen Ausdehnung leuchtend smaragdgrün gefärbt, wenn das Untersuchungsobjekt freien Phosphor enthält.

Darstellung  
von Phos-  
phorpen-  
toxyd.

Um Phosphorpentoxyd im Kleinen darzustellen, genügt die auf Seite 97 in Figur 25 abgebildete Vorrichtung. Zur Darstellung größerer Mengen des Pentoxyds bedient man sich nach Grabowsky des in Figur 157 gezeichneten Apparates. Er besteht aus einem unten offenen, 0,35 m hohen, 0,31 m weiten Cylinder aus Weißblech *a* mit dem etwa 25 mm weiten, innen um-

gebogenen Schornsteine *b*. Unter den Cylinder, der von einem Dreifuß getragen wird, stellt man ein Glasgefäß *g* mit einem Blechtrichter *h*, so daß zwischen *h* und dem Cylinder *a* eine Spalte übrig bleibt, durch welche Luft hindurchtreten kann. Der Phosphor wird bei *e* in den beweglichen, vorher erhitzten Kupferlöffel *d* in kleinen Stücken eingebracht und der Luftzutritt durch einen ausgeschnittenen Korkstopfen *c*, den man auf den Schornstein *b* aufsetzt, geregelt. Das Phosphorpentoxyd (etwa  $\frac{2}{3}$  der berechneten Menge)

Fig. 157.

sammelt sich in dem Glasgefäße *g*, welches sofort nach der Beendigung der Operation sorgfältig verschlossen werden muß, um das Zerfließen des Phosphorpentoxyds zu verhüten. Neuerdings wird auch zur technischen Darstellung von Phosphorpentoxyd der Phosphor nach dem Vorschlage von Goldschmidt in geschmolzenem Zustande in einer mit Docht versehenen Lampe verbrannt.

Um Orthophosphorsäure  $H_3PO_4$  darzustellen, erhitzt man 130 g weißen Phosphor mit 1400 ccm Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,20 in einer Retorte mit geräumiger Vorlage auf dem Gasofen. Der Phosphor schmilzt und dann geht die Einwirkung ruhig von statten. Von Zeit zu Zeit muß das

*Apparat von Grabowsky zur Darstellung von Phosphorpentoxyd.*

Destillat zurückgegossen werden. Wenn der Phosphor völlig in Lösung gegangen (nach 10 bis 12 Stunden), wird in einer Platinschale eingedampft, bis eine mit dem Glasstabe entnommene Probe mit konzentrierter Schwefelsäure und Eisenvitriollösung (S. 170) keine Reaktion auf Salpetersäure mehr giebt. Die Temperatur darf  $188^\circ$  nicht übersteigen. Die Säure darf, mit Quecksilberchloridlösung versetzt, keinen Gehalt an phosphoriger Säure zeigen. Dann wird mit Schwefelwasserstoff in der Wärme behandelt, bis auch beim Stehen kein Schwefelarsen mehr herausfällt, mit etwas Wasser verdünnt, filtrirt und wiederum langsam eingedampft, bis ein eingetauchtes Thermometer  $160^\circ$  zeigt.

Um das merkwürdige Verhalten der dreibasischen Phosphorsäure gegen Alkalien, alkalische Erden und Schwermetalle, sowie ihren Übergang in Metaphosphorsäure und in Pyrophosphorsäure zu demonstrieren, geht man am einfachsten von dem gewöhnlichen phosphorsauren Natron  $Na_2HPO_4 + 12 H_2O$  und von dem Phosphorsalz  $Na(NH_4)HPO_4 + 4 H_2O$  aus. Man löst zunächst diese Salze in Wasser und zeigt, daß beide Lösungen

Darstellung  
von Ortho-  
phosphor-  
säure.

Experi-  
mente mit  
Phosphor-  
säure.

gegen Phenolphthalein neutral reagieren. Dann giebt man zu der Lösung des phosphorsauren Natriums etwas rote Lackmuslösung und zeigt, daß sie dadurch gebläut wird, daß also das Natriumphosphat  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  gegen Lackmus alkalisch reagiert. Dann stellt man eine Lösung von reinem Silbernitrat her und zeigt, daß sie gegen Lackmus ganz neutral reagiert, also blaues Lackmuspapier nicht rötet. (Sollte die Lösung diesen Reinheitsansprüchen nicht genügen, so schüttelt man sie mit etwas aufgeschlämmtem Silberhydroxyd; das Filtrat ist dann ganz neutral.) Wird nun die neutrale Silbernitratlösung zu der alkalischen Natriumphosphatlösung hinzugegeben, so fällt gelbes Silberphosphat  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ , und die Flüssigkeit reagiert stark sauer von freier Phosphorsäure. Ähnliche Experimente, wenn auch weniger schlagend, lassen sich mit phosphorsaurem Natrium und den Chloriden der alkalischen Erden anstellen. — Nun glüht man kleine Proben von Natriumphosphat sowie von Phosphorsalz in Platintiegeln, bis die anfangs sich aufblähende Masse nicht nur alles Krystallwasser, sondern auch das Konstitutionswasser (das Phosphorsalz auch alles Ammoniak) verloren hat und ruhig schmilzt. Man löst Proben des so dargestellten Pyrophosphats  $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$  und Metaphosphats  $\text{NaPO}_3$  in Wasser

Fig. 158.



Darstellung von Phosphorhexoxyd.

und zeigt, daß sie mit Silbernitrat weißse Niederschläge geben, deren Filtrate nicht mehr sauer reagieren. Diese Silbersalze werden in Wasser suspendiert und durch tropfenweisen Zusatz von verdünnter Salzsäure zersetzt; die Filtrate sind freie Pyrophosphorsäure und Metaphosphorsäure. Nur die letztere giebt Niederschläge mit einer filtrirten Lösung von Hühner-eiweiß in Wasser sowie mit einer Chlorbaryumlösung.

Darstellung  
von Phos-  
phorhex-  
oxyd.

Zur Darstellung von Phosphorhexoxyd  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  bringt man ein Stück Phosphor in eine an dem Ende a zur feinen Spitze ausgezogene Glasröhre (Figur 158) und verbindet das Ende b derselben mit der Wasserluftpumpe oder einem Aspirator. Erhitzt man hierauf den Phosphor und läßt das

Fig. 159.



Fig. 160.

Darstellung von Unterphosphorsäure.

Darstellung  
von phos-  
phoriger  
Säure.

Krystallisirte phosphorige Säure erhält man, indem man Phosphorchlorür  $\text{POCl}_3$  so lange in konzentrierte Salzsäure eintropft, bis das Phosphorchlorür nicht mehr einwirkt. Die Reaktion verläuft unter spontaner Erhaltung und starker Entwicklung von Chlorwasserstoff. Man destillirt das überschüssige Phosphorchlorür aus dem Wasserbade ab; nach dem Erkalten erstarrt der Rückstand zu krystallisirter phosphoriger Säure.

Darstellung  
der Unter-  
phosphor-  
säure.

Um Unterphosphorsäure darzustellen, bringt man in eine Anzahl Glasröhren ab (Fig. 159), welche bei b zu einer Spitze ausgezogen sind, Phosphor-

Wasser des Aspirators tropfenweise ausfließen, oder setzt die Wasserluftpumpe in Gang, so dringt die Luft durch die Spitze a ein und verbindet sich mit dem Phosphor, wenn letzterer im Ueberschusse vorhanden bleibt, zu Phosphorhexoxyd, welches sich im oberen Teile der Röhre als Sublimat anlagert. An die Luft gebracht, entzündet es sich, da ihm immer Phosphorpartikeln anhaften.

stangen, legt 12 bis 20 Stück derselben in einen Glastrichter, welcher auf eine Flasche gesteckt ist, in der sich 25 prozentige Natriumacetatlösung befindet, und überdeckt das Ganze mit einer offenen Glasglocke (Fig. 159 und 160).

Das durch langsame Verbrennung des Phosphors gebildete Gemisch von viel Phosphorsäure mit wenig Unterphosphorsäure und phosphoriger Säure tropft in die Flasche herab und löst sich in der Natriumacetatlösung auf. Nach einiger Zeit scheidet sich das schwer lösliche saure unterphosphorsaure Natrium in monoklinen Krystallen ab. Schließlich saugt man den Krystallbrei ab, löst das Salz in Wasser und fällt mit Bleiacetat. Aus dem Bleisalz  $Pb_2P_2O_6$  erhält man die freie Säure durch Zersetzen mittels Schwefelwasserstoff, Eindampfen in einer Platinschale bis  $130^\circ$  und Abkühlen unter  $0^\circ$ .

Zur Darstellung selbstentzündlichen Phosphorwasserstoffgases füllt man ein kleines, etwa 80 ccm fassendes Kölbchen zu  $\frac{3}{4}$  mit sehr konzentrierter Kalilauge, bringt ein paar Stückchen Phosphor hinein und er-

Darstellung  
des Phos-  
phorwasser-  
stoffgases.

#### *Darstellung von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoffgas.*

wärmt gelinde im Sandbade. Das Gas entwickelt sich bald und man erkennt dies daraus, daß sich an der Mündung des Kolbens Flämmchen zeigen. Erst wenn diese auftreten, befestigt man luftdicht an den Kolben eine ziemlich weite Gasleitungsröhre, die unter das Wasser der pneumatischen Wanne taucht. Die Vorsichtsmaßregel, die Gasleitungsröhre erst dann luftdicht zu befestigen, wenn die atmosphärische Luft ausgetrieben ist, darf nicht versäumt werden, weil sonst im Kölbchen eine Explosion eintreten könnte. Wenn die Gasentwicklung in lebhaften Gang kommt, ist es selten zu vermeiden, daß wegen des Schäumens der Kalilauge diese zum Teil übersteigt und Phosphorpartikelchen mitführt, die möglicherweise die Leitungsröhre verstopfen und so eine Explosion veranlassen könnten. Man kann daher als Sperrflüssigkeit warmes Wasser anwenden, in welchem etwa mit übergerissener Phosphor sogleich schmilzt, wobei aber die Regelmäßigkeit der sich bildenden Rauchringe Schaden leidet.

Jede an die Luft aus der pneumatischen Wanne tretende Gasblase entzündet sich von selbst und verbrennt mit weißer, glänzender Flamme, während

sich ein spiralig gewundener, regelmässiger Ring von weissem Rauche erhebt, der ruhig in die Höhe steigt und sich dabei beständig erweitert (Figur 161, a. v. S.).

Um zu zeigen, daß nichtselbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas durch salpetrige Säure sofort in selbstentzündliches verwandelt wird, stellt man zweckmässig nachstehenden Versuch an: Aus einem Gemische von Phosphor, konzentrierter Kalilauge und dem doppelten Volumen Alkohol entwickelt man nichtselbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas und leitet das sich leicht und regelmässig entwickelnde Gas in eine kleine Porzellanschale, die mit reiner, von aller Untersalpetersäure (durch Erwärmen und Durchleiten von Kohlensäure) befreiter Salpetersäure von 1,34 Volumgewicht gefüllt ist. Die Gasblasen steigen darin auf, ohne daß Entzündung erfolgt. Fügt man nun zu der Säure einen oder zwei Tropfen roter, rauchender Salpetersäure, so beginnt sofort jede Gasblase sich an der Luft zu entflammen. Sowie man eine grössere Menge von roter Salpetersäure zusetzt, verschwindet die Selbstentzündlichkeit des Gases wieder, weil dann der flüssige Phosphorwasserstoff schon in der Flüssigkeit weiter zersetzt wird.

Vollkommen reines, von Wasserstoff freies Phosphorwasserstoffgas erhält man durch nachstehendes Verfahren:

Darstellung  
von reinem  
Phosphor-  
wasserstoff-  
gas und von

Erbsengroße Stücke von Jodphosphonium, am besten mit kleinen Glasstücken gemischt, bringt man in ein Glasgefäß, dessen doppelt durchbohrter Kautschukpfropfen ein Scheidetrichterrohr mit Kugel und Hahn und eine Gasleitungsröhre trägt. Läßt man aus der Kugelhöhle tropfenweise konzentrierte Kalilauge auf das Jodphosphonium fließen, so entwickelt sich ein sehr regelmässiger Strom von Phosphorwasserstoffgas, welches vollkommen rein ist. 7 g Jodphosphonium liefern nahezu 1 Liter Gas.

Jodphos-  
phonium.

Um das zu diesem Versuche nötige Jodphosphonium darzustellen, fügt man zu einer Lösung von 10 Tln. Phosphor in Schwefelkohlenstoff nach und nach unter guter Abkühlung 17½ Tle. Jod in kleinen Portionen, destilliert dann den Schwefelkohlenstoff ab, zuletzt in einem Strome trockener Kohlensäure, verbindet dann die Retorte mit einer langen, weiten Glasröhre und gießt durch ein Trichterrohr 5 Tle. Wasser in kleinen Portionen hinzu. Als bald verdichtet sich unter heftiger Reaktion Jodphosphonium in dem weiten Glasrohre, während Jodwasserstoff entweicht. Schließlich wird die Retorte zuerst gelinde, dann zum schwachen Glühen erhitzt und so alles Jodphosphonium in das Glasrohr getrieben. Nach dem Erkalten zerschlägt man es, und erhält so das Jodphosphonium in dicken salmiakähnlichen Krusten.

Darstellung  
von Phos-  
phorchlorür  
als Vor-  
lesungsver-  
such

Die Darstellung des Phosphorchlorürs bietet Gelegenheit, die Entzündung des Phosphors im Chlorgase zu zeigen. Zu diesem Zwecke bringt man auf den Boden einer Retorte frisch ausgeglühten Sand und nachdem man sie zur Vermeidung der Feuersgefahr mit trockenem Kohlendioxyd gefüllt hat, welches man durch den Hals der Retorte zuleitet, wirft man sorgfältig mit Filtrirpapier abgetrocknete Stücke weissen Phosphors durch den Tubus der Retorte auf den Sand. Dann fügt man in den Tubus ein knieförmig gebogenes, bis dicht an die Phosphorstücke reichendes Glasrohr und leitet dadurch trockenes Chlorgas in schnellem Strome zu. Der Phosphor schmilzt und verbrennt mit fahler Flamme zu Phosphorchlorür. Um die Bildung des Chlorids zu vermeiden, erhitzt man, während des Einleitens von Chlorgas, die Retorte bis nahe zum Siedepunkte des Phosphors. Das Chlor befindet sich so stets in einer Atmosphäre von überschüssigem Phosphordampf, und das Phosphorchlorür destilliert in die Vorlage über. Man unterbricht die Operation, bevor noch aller Phosphor verschwunden ist.

und im  
Großen.

Handelt es sich nicht um ein Vorlesungsexperiment, so kann man den Apparat sehr viel einfacher einrichten. Man löst weissen Phosphor in Phos-



phorchlorür und leitet unter Kühlung mit kaltem Wasser in die in einem Kolben befindliche Lösung so lange Chlorgas ein, bis die Gewichtszunahme der Umwandlung des angewandten Phosphors in Phosphorchlorür entspricht. Dieses Verfahren, welches freilich voraussetzt, daß man sich bereits im Besitze einer kleinen Menge von Phosphorchlorür befindet, ist außerordentlich bequem und dient auch zur fabrikmäßigen Darstellung des Chlorürs.

Die Technik bedarf der Chloride des Phosphors in einigen organischen Betrieben; sie dienen als Hilfsmaterialien bei der Darstellung einiger Farbstoffe, Medikamente und Genußmittel, z. B. bei der Darstellung des Saccharins. Zur Fabrikation des Phosphorpentachlorids geht man nach älteren Vorschriften von einer Lösung des Phosphors in Schwefelkohlenstoff aus; man erhält jedoch ein reineres Produkt, wenn man Phosphorchlorür oder eine Lösung von weißem Phosphor in Phosphorchlorür so lange mit trockenem Chlorgas behandelt, bis dieses unverändert durchgeht und dann das überschüssige Chlor durch einen Strom von Kohlendioxyd verjagt.

Fabrikation von Phosphorchlorid.

## Arsen.

*Synonyma:* Σανδαράχη, Ἀρσενικόν (sandarache, arsenikon, griechisch); *Arsenicum metallicum* (lat.); Scherbenkobalt, Fliegenstein (hüttenmännisch); Мышьякъ (müschiak, russ.).

Zeichen As. Atomgewicht  $As = 74,45$ . Molekulargewicht  $As_4 = 297,80$ . Spezifisches Gewicht 5,73 bei 14°. Drei- und fünfwertig.

Arsen findet sich in der Natur wohl gediegen, aber viel häufiger in Verbindung mit andern Elementen: Sauerstoff, Schwefel, und namentlich mit Metallen, auch mit Edelmetallen (Gold). Kleinere Mengen von Arsen finden sich als Beimengung in manchen Antimonerzen, Zink- und Zinnerzen, Eisenerzen, namentlich Schwefelkiesen, in Braunkohle und Steinkohle, im bituminösen Schiefer und Kalkstein, und auch im käuflichen Schwefel und Phosphor; auf diese Weise werden aus solchen Materialien bereite Präparate arsenhaltig. Auch in den eisenhaltigen Mineralquellen finden sich meist geringe Mengen als arsenige Säure. Reichliche Mengen von Arsen enthalten die Mineralwässer von Levico und Roncegno in Südtirol, sowie die Guberquelle in Bosnien. Käufliches Zink ist immer arsenhaltig, daher auch das aus solchem Zink dargestellte Messing. Manchen technisch angewandten Metalllegierungen setzt man absichtlich Arsen zu; so z. B. dem Schrotmetall, aus welchem die Bleischrote gegossen werden, damit es sich leichter körnt (0,3 bis 1,0 Prozent Arsen); ferner denjenigen Kupferzinnlegierungen, bei denen man ein hohes Lichtreflexionsvermögen wünscht, und die als Spiegelmetall im Handel sind. (Über Spiegelmetalle vergleiche unten bei Silber.)

Vorkommen.

Das Arsen wird im Großen durch Sublimation aus dem Arsenkies (Mispickel) gewonnen. Der Arsenkies  $FeAsS$  zerfällt dabei in sublimirendes Arsen und Schwefeleisen  $FeS$ . Im Kleinen Gewinnung.

erhält man das Arsen durch Sublimation eines innigen Gemenges von Arsenhexoxyd und Kohle.

Physikalische Eigenschaften.

Das Arsen hat eine stahlgraue Farbe, vollkommenen Metallglanz und ein blätterig-krystallinisches Gefüge; wohlausgebildete Krystalle zeigen sich, gewöhnlich spitze Rhomboëder, dem hexagonalen Systeme angehörig. Es ist spröde, zerspringt unter dem Hammerschlage und läßt sich leicht pulvern. Beim Erhitzen verflüchtigt es sich ohne zu schmelzen und verdichtet sich beim Erkalten in Krystallen, beim Erhitzen im geschlossenen Rohre schmilzt es unter dem Drucke seiner Dämpfe bei etwa 480°. Wird der Versuch im Kleinen in einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre vorgenommen, so setzt sich das sublimirende Arsen in der Glasröhre als ein dunkler, glänzender, spiegelnder Anflug, als sogenannter Arsenspiegel ab. Sein Dampf besitzt einen sehr unangenehmen, knoblauchartigen Geruch, ist farblos und besitzt zwischen 564 und 860° eine Dichte, welche zeigt, daß sein Molekül aus 4 Atomen besteht (berechnet für  $\text{As}_4$  10,4; gefunden 10,2 bis 10,6). Beim Erhitzen auf Weißglut tritt bei diesem Dampfe eine verhältnismäßig starke Volumvermehrung ein, welche den Zerfall der vieratomigen Moleküle anzeigt; die für das einfache Molekül As berechnete Dichte ist aber bis jetzt nicht erreicht worden.

Reguläres gelbes Arsen.

Kühlt man den farblosen Arsendampf schnell ab, so verwandelt er sich in einen gelben Rauch; dieser Umstand hat zu der irrtümlichen Annahme geführt, daß der Dampf (vergl. die Bemerkung auf S. 25) des Arsens selbst eine citronengelbe Farbe besitze. Der gelbe Rauch wird durch umherwirbelnde feine reguläre Krystalle gebildet, welche sich durch Eiskühlung unter Abschlufs von Licht und Luft in kompakter Form isoliren lassen. Sie stellen eine sehr interessante allotrope Modifikation des Arsens dar, die durch ihre helle Farbe und ihre Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff an Schwefel und weißen Phosphor erinnert und sich durch außerordentliche Lichtempfindlichkeit auszeichnet. Läßt man einen Tropfen der Lösung des gelben Arsens auf Filtrirpapier verdunsten und setzt den krystallinischen Rückstand einige Augenblicke dem direkten Sonnenlichte aus, so entsteht sofort ein schwarzer Fleck von metallischem Arsen. — Auch ein graues und ein schwarzes Arsen in amorpher Form ist beschrieben worden.

Amorphes Arsen.

Chemische Eigenschaften.

Das metallische Arsen oxydirt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft, indem es dabei seinen Glanz verliert und eine matte schwarzgraue Oberfläche zeigt. Durch Behandlung mit unterchlorigsaurem Natrium oder durch Erwärmen erhält es seinen spiegelnden Glanz wieder. An der Luft erhitzt, verbrennt es mit bläulichweißer Flamme zu Arsenhexoxyd. Im Chlorgase entzündet es sich im fein verteilten Zustande ebenfalls und verbrennt zu Chlorarsen. In Wasser ist das Arsen unlöslich; aber bei Gegenwart von Wasser der Luft dargeboten, oxydirt es sich allmählich zu arseniger Säure, die sich im

Wasser auflöst. Hierauf beruhte die frühere Anwendung des Arsens als Fliegengift, und seine Bezeichnung als Fliegenstein.

Von Chlorwasserstoffsäure wird Arsen wenig angegriffen, dagegen von Salpetersäure in der Wärme leicht aufgelöst, etwas schwieriger die amorphe Modifikation; es bildet sich dabei arsenige oder Arsensäure. Auch von konzentrierter Schwefelsäure wird es beim Erhitzen unter Entwicklung von Schwefeldioxyd zu arseniger Säure oxydirt.

Arsen ist ein starkes Gift. Die physiologischen Wirkungen des Arsens erinnern in mancher Hinsicht an diejenigen von Stickstoff- und Phosphorverbindungen. Während aber beim Stickstoff nur einzelne Verbindungen, z. B. die Nitrite, das Hydroxylamin, das Hydrazin, energische Giftwirkungen ausüben, und beim Phosphor die höchsten Oxyde physiologisch indifferent sind (S. 334 und 337), wirken sämtliche Arsenverbindungen intensiv auf den menschlichen und tierischen Organismus ein. Beim Phosphor kommt dem freien Elemente, dem weißen Phosphor, eine so energische Giftwirkung zu, wie wir sie bei keiner seiner Verbindungen (außer vielleicht beim Phosphorwasserstoff) wieder finden. Beim Arsen ist dies anders; das freie Arsen kommt in toxischer Hinsicht wenig in Betracht, da es vom Organismus nur sehr langsam und unvollständig aufgenommen wird. Ähnlich verhalten sich die unlöslichen Schwefelverbindungen des Arsens, während der Arsenwasserstoff selbst in kleinsten Mengen eine furchtbar verheerende Wirkung ausübt. Auch das Arsenhexoxyd  $\text{As}_4\text{O}_6$  (weißer Arsenik) und die Salze der arsenigen Säure sind ziemlich starke Gifte, in einzelnen Fällen haben schon 0,1 bis 0,3 g Arsenhexoxyd den Tod zur Folge gehabt; manche Menschen vertragen freilich viel mehr weißen Arsenik, namentlich wenn sie sich daran gewöhnt haben. Die Arsensäure und ihre Salze wirken noch milder als der weiße Arsenik. Als Gegengift giebt man Eisenhydroxyd. Nach der Resorption findet sich das Arsen hauptsächlich in der Niere und in der Leber.

Physiologische Eigenschaften.

In seinen Verbindungen gleicht das Arsen in hohem Grade dem Phosphor: wir kennen ein Hexoxyd  $\text{As}_4\text{O}_6$  und ein Pentoxyd  $\text{As}_2\text{O}_5$ , eine arsenige Säure  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  und eine Arsensäure  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ , welche als dreibasische Säure Wasser abzuspalten vermag in ähnlicher Weise, wie die dreibasische Phosphorsäure. Auch die Wasserstoffverbindungen des Arsens, das gasförmige  $\text{AsH}_3$  und das feste braune (noch wenig gekannte)  $\text{As}_4\text{H}_2$  sind den entsprechenden Phosphorverbindungen ganz analog; ein dem flüssigen Phosphorwasserstoff entsprechender Arsenwasserstoff  $\text{As}_2\text{H}_4$  ist freilich in freiem Zustande nicht bekannt, wohl aber kennt man seine Methylderivate, die wegen ihres üblen Geruches als Kakodylverbindungen bezeichnet werden.

### Arsenhexoxyd, $\text{As}_4\text{O}_6$ .

*Synonyma: Acidum arsenicosum (lat.); Weißer Arsenik, Giftmehl, Hüttenrauch, Arsenikblumen, Arsenigsäureanhydrid, Arsentrioxyd; Acide arseniceux (franz.); Мышьяковистая кислота (müschiakowistaja kislota, russ.).*

Molekulargewicht  $\text{As}_4\text{O}_6 = 393,07$ . Spezifisches Gewicht 3,69 bis 3,74. Prozentische Zusammensetzung: 75,77 Prozent Arsen, 24,23 Prozent Sauerstoff. Zusammensetzung nach dem Volumen: 100 ccm Arsenhexoxyddampf enthalten 300 ccm Sauerstoffgas und 100 ccm Arsendampf.

Vorkommen.

Arsenigsäureanhydrid findet sich, obgleich selten, im Mineralreiche als Arsenikblüte.

Darstellung.

Arsenigsäureanhydrid bildet sich beim Verbrennen des Arsens in der Luft und im Sauerstoffgase, sowie bei der Oxydation desselben durch mäßig konzentrierte Salpetersäure. Es wird aber im Großen, auf den Arsenikhütten, durch Rösten arsenikhaltiger Erze: der Arsenikiese und arsenikhaltiger Kobalt- und Nickelerze, gewonnen. Der Dampf des bei dem Röstprozesse sich bildenden Arsens wird in eigenen gemauerten Kanälen, den sogenannten Giftfängen, verdichtet, und der so gewonnene Arsenik (Giftmehl) durch Sublimation für sich gereinigt.

Eigenschaften.

Das Arsenhexoxyd krystallisirt gewöhnlich in durchsichtigen, glänzenden Oktaëdern des tesseralen Systems, unter gewissen Bedingungen aber auch in Formen des rhombischen Systems, es ist demnach dimorph. Im fein gepulverten Zustande stellt es ein schweres, weißes, geruchloses und nahezu geschmackloses, höchstens etwas metallisch schmeckendes Pulver dar. Beim Erhitzen verflüchtigt es sich, ohne vorher zu schmelzen, und bildet einen farblosen, geruchlosen Dampf, der sich an kältere Körper als Sublimat ansetzt. Erhitzt man ein Körnchen in einem Reagirrohre, so sublimirt es in kleinen glänzenden Kryställchen.

Arsenhexoxyd bietet auch ein Beispiel der Allotropie dar, denn erhitzt man es längere Zeit bis nahe zu seiner Verflüchtigungstemperatur, so wird es amorph und schmilzt dann zu einem farblosen, vollkommen durchsichtigen Glase, hat also dadurch wesentlich andere physikalische Charaktere erlangt. Dieses glasige oder amorphe Arsenhexoxyd ist schmelzbar und hat ein etwas höheres Volumgewicht, als das krystallisirte. Die glasige Modifikation erleidet an der Luft eine bemerkenswerte Veränderung; sie wird allmählich undurchsichtig, weiß, porzellanartig und zeigt dann wieder krystallinische Beschaffenheit, es findet demnach von selbst der Übergang von der amorphen in die krystallisirte Modifikation statt; er wird übrigens auch durch verschiedene andere Umstände veranlaßt.

Arsenhexoxyd ist ziemlich schwierig in Wasser löslich. Die Löslichkeit der beiden allotropen Modifikationen: der glasartigen und

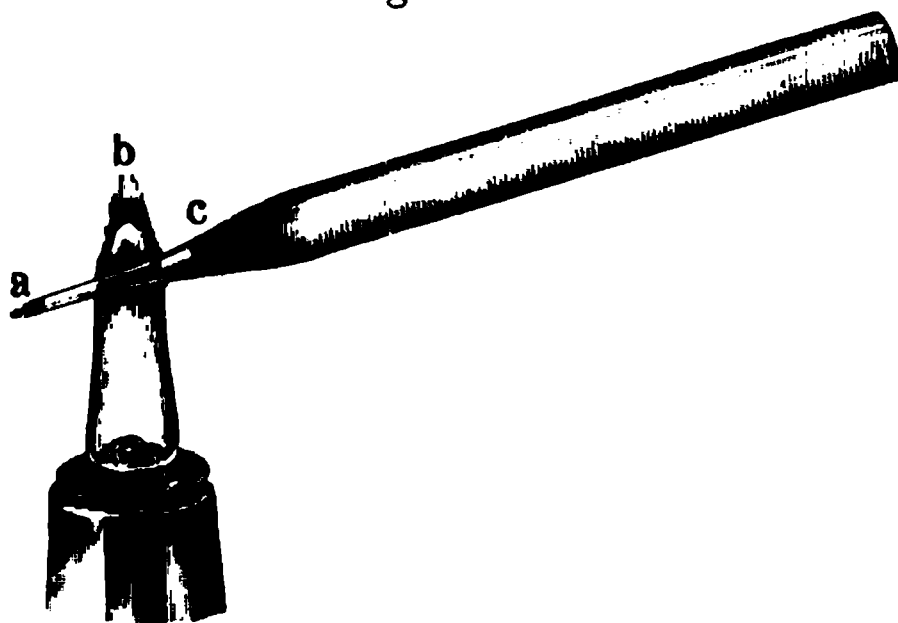
der krystallisirten, zeigt aber einen bedeutenden Unterschied; die glasartige löst sich nämlich schneller und in größerer Menge in Wasser auf als die krystallisirte. 1 g des krystallisirten Arsenhexoxydes löst sich in 355 ccm Wasser von  $+15^{\circ}$ ; 1 g des amorphen in 108 ccm Wasser von  $+15^{\circ}$ . 1 g der krystallisirten Modifikation löst sich in 46 ccm Wasser bei Kochhitze, 1 g der amorphen in etwa 30 ccm. In Salzsäure und salzsäurehaltigem Wasser sind beide Modifikationen leichter löslich als in reinem Wasser. Die glasartige, in Salzsäure kochend gelöst, scheidet sich beim Erkalten in der krystallisirten Modifikation ab, und es ist dabei im Dunkeln lebhaft Lichtentwicklung zu beobachten. In Alkalien löst sich Arsenhexoxyd als arsenigsaures Salz mit Leichtigkeit auf.

Die wässrige Auflösung des Arsenhexoxydes, die arsenige Säure  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  enthaltend, welche aber nicht für sich, sondern nur in den Salzen bekannt ist, zeigt nur schwach saure Reaktion. Arsenige Säure.

Beim Erhitzen mit Kohle wird es leicht zu Arsen reduziert, und es beruht hierauf eine Methode der Darstellung des Arsens, aber auch ein sehr empfindliches Verfahren zur Erkennung des Arseniks.

Bringt man nämlich in die Spitze eines ausgezogenen Glasröhrchens (Figur 162) bei *a* ein oder ein paar kleine Körnchen weißen Arseniks, schiebt darüber ein vorher geglühtes Kohlensplitterchen *b*, und erhitzt erst dieses zum Glühen, dann den Arsenik, so bildet sich, indem sein Dampf beim Durchgange durch die glühende Kohle reduziert wird, ein Spiegel von Arsen bei *c*.

Fig. 162.



Arsenmetall aus weißem Arsenik mit Kohle.

Auch beim Bestreuen von glühender Kohle mit weißem Arsenik wird letzterer reduziert, wobei sich der knoblauchähnliche Geruch des Arsens entwickelt. Arsenik wird ferner durch Wasserstoff, durch Kupfer und andere reduzierende Agentien reduziert. Bringt man in eine mit Salzsäure versetzte Lösung von Arsenik blanken Kupferdraht, so bildet sich auf dem Kupfer, auch bei großer Verdünnung, ein grauer Überzug von Arsen.

Andererseits vermag das Arsenhexoxyd auch kräftige Reduktionswirkungen auszuüben, indem es sich dabei zu Arsensäure oxydirt; so reduziert es, wie wir auf S. 172 gesehen haben, die Salpetersäure. Auch Jodlösungen werden durch Arsenhexoxyd sofort entfärbt, indem sich Arsensäure bildet. Daher dient das Arsenhexoxyd, welches durch

Sublimation sehr leicht in chemisch reinem Zustande erhältlich ist, als Reduktionsmittel in der Jodometrie.

Verwendung.

Auch sonst findet das Arsenhexoxyd eine sehr mannigfaltige Anwendung, was wegen seiner außerordentlich giftigen Eigenschaften wohl zu beachten ist. Es dient zur Bereitung des Schweinfurter Grüns, es wird ferner in der Kattundruckerei, in der Glasfabrikation, in der Medizin als Heilmittel, als Gift gegen schädliche Tiere, endlich als Konservationsmittel für zoologische Präparate, ausgestopfte Tiere und dergleichen angewendet.

Bei Vergiftungen mit Arsenik sind Eisenhydroxyd und Magnesia die besten Gegengifte.

### Arsenpentoxyd, $\text{As}_2\text{O}_5$ .

*Synonyma: Acidum arsenicum anhydricum (lat.); Arsensäure-anhydrid.*

Molekulargewicht  $\text{As}_2\text{O}_5 = 228,30$ . Spezifisches Gewicht 3,734. Prozentische Zusammensetzung: 65,24 Prozent Arsen, 34,76 Prozent Sauerstoff.

Arsenpentoxyd findet sich als solches in der Natur nicht. Es wird erhalten durch Erhitzen von Arsenhexoxyd  $\text{As}_4\text{O}_6$  (weißem Arsenik) mit konzentrierter Salpetersäure oder Königswasser, Verdunsten der Lösung und Erhitzen des Rückstandes bis zur schwachen Rotglut.

Eigenschaften.

Arsenpentoxyd stellt eine weiße, schwere, in schwacher Glühhitze schmelzbare Masse dar, die geschmolzen ein glasähnliches Ansehen zeigt und, noch stärker erhitzt, in Sauerstoffgas und Arsenhexoxyd  $\text{As}_4\text{O}_6$  zerfällt. Sie ist in Wasser nur allmählich, aber in großer Menge löslich. Die wässrige Lösung reagiert und schmeckt sauer; sie enthält die dreibasische Arsensäure  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ .

### Arsensäure, $\text{H}_3\text{AsO}_4$ .

*Synonyma: Arsenic acid (engl.); Мышьяковая кислота (müschiakowaja kislota, russ.).*

Molekulargewicht  $\text{H}_3\text{AsO}_4 = 140,97$ . Prozentische Zusammensetzung: 52,83 Prozent Arsen, 45,06 Prozent Sauerstoff, 2,13 Prozent Wasserstoff.

Freie Arsensäure findet sich in der Natur nicht. Wohl aber kommen mehrere Salze derselben als Bestandteile von Mineralien vor.

Eigenschaften.

Die bis zur Syrupskonsistenz abgedampfte Lösung des Arsensäureanhydrides setzt bei einer Temperatur unter  $+15^\circ$  allmählich rhombische Prismen oder Tafeln des Hydrates  $2\text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  ab, welche, sehr zerfließlich, sich in Wasser unter starker Kälteentwicklung lösen. Bei  $100^\circ$  schmelzen sie, indem sie ihr Krystallwasser<sup>1)</sup> verlieren, und

<sup>1)</sup> Vielleicht auch Konstitutionswasser. Der krystallisierten Säure käme dann die dem Tetracalciumphosphat (S. 333 und bei Calcium) entsprechende Formel  $(\text{HO})_4\text{As}-\text{O}-\text{As}(\text{OH})_4$  zu.

gehen in die normale Arsensäure  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  über, welche in ebenfalls sehr leicht löslichen kleinen Nadeln krystallisiert. Die Auflösungen der Arsensäure reagieren und schmecken stark sauer, und werden durch schweflige Säure zu Arsenigsäureanhydrid, durch stärkere Reduktionsmittel zu Arsenwasserstoff reduziert. Sie ist eine starke dreibasische Säure und liefert drei Reihen von Salzen, welche meist mit den correspondirenden orthophosphorsauren Salzen isomorph sind.

Für die Erkennung und Bestimmung der Arsensäure ist namentlich ihr rotbraunes Silbersalz  $\text{Ag}_3\text{AsO}_4$  und das in seinen Eigenschaften dem entsprechenden Salze der Phosphorsäure ganz analoge **arsensaure Ammonium-Magnesium**  $\text{NH}_4\text{MgAsO}_4$  von Wichtigkeit. Arsensaure Salze.

Durch Wasserabspaltung erleidet die Arsensäure sehr mannigfaltige Veränderungen, die sich von den bei der Phosphorsäure zu beobachtenden dadurch unterscheiden, daß als Endprodukt der Wasserentziehung das Arsenpentoxyd auftritt, während das Phosphor-pentoxyd auf analoge Weise nicht zu erhalten ist (S. 335) und daß dieses Arsenpentoxyd seinerseits wieder nicht glühbeständig ist.

Erhitzt man die Arsensäure auf 140 bis 180°, so geht sie unter Austritt von Wasser in Pyroarsensäure über:



Steigt die Temperatur auf 200 bis 206°, so bleibt unter plötzlicher Entwicklung von Wasserdampf **Metaarsensäure** zurück: Pyro- und Metaarsensäure.



letztere geht beim Erhitzen zur schwachen Rotglut in Arsenpentoxyd über:



und dieses endlich in Arsenhexoxyd und Sauerstoff:

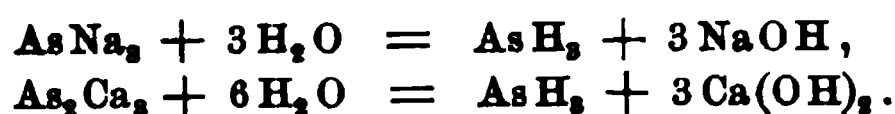


### Arsenwasserstoffgas, $\text{AsH}_3$ .

Molekulargewicht  $\text{AsH}_3 = 77,45$ . Gasdichte (Luft = 1) 2,69. Prozentische Zusammensetzung: 96,13 Prozent Arsen, 3,87 Prozent Wasserstoff. Zusammensetzung nach dem Volumen: 100 ccm enthalten 150 ccm Wasserstoffgas und 25 ccm Arsendampf.

Arsenwasserstoff (vergl. S. 357) bildet sich stets, wenn Metalle bei Anwesenheit von Arsenverbindungen in verdünnten Mineralsäuren aufgelöst werden, meist neben viel Wasserstoff. Bildung.

Arsennatrium wird mit verdünnten Säuren oder besser Arsen- calcium mit Wasser versetzt (vergl. bei den betreffenden Metallen): Darstellung.



Arsenwasserstoff ist farblos, riecht knoblauchartig und wirkt ganz außerordentlich giftig. Er läßt sich verflüssigen, siedet bei  $-55^\circ$ , Eigenschaften.



erstarrt bei niedriger Temperatur krystallinisch und schmilzt bei  $-113\frac{1}{2}^{\circ}$ . Die Wirkungen des Gases sind ungemein heimtückische und es ist daher vor dem Experimentiren damit ohne besondere Vorichtsmafsregeln dringend zu warnen: die Chemiker Gehlen und Bullacke starben an den Wirkungen des Arsenwasserstoffs erst nach neun bzw. zwölf Tagen: trotz dieser langen Zeit war eine ärztliche Hülfe nicht möglich.

Chemische  
Eigen-  
schaften.

Der Arsenwasserstoff besitzt noch schwächer basische Eigenschaften als der Phosphorwasserstoff. Dagegen zeigt er eine gewisse Neigung, mit Metallsalzen zu reagiren unter Bildung von Arsenmetallen, welche als Arsenwasserstoff aufzufassen sind, in dem der Wasserstoff durch Metalle ersetzt ist. Besonders charakteristisch ist das Verhalten des Arsenwasserstoffs gegen Silbernitrat. Bringt man eine ganz konzentrierte Lösung von Silbernitrat mit Arsenwasserstoff in Berührung, so bildet sich eine eigentümliche gelbe Verbindung der Formel  $\text{Ag}_6\text{As}(\text{NO}_3)_3$ . Dieses gelbe Arsensilbernitrat zersetzt sich mit Wasser unter Schwarzfärbung; der schwarze Niederschlag enthält Arsensilber.

Der Arsenwasserstoff ist ein sehr leicht entzündliches Gas und verbrennt mit bläulichweisser Flamme zu Wasser und Arsentrioxyd. Hält man in die Flamme des aus einer engen Röhre ausströmenden Gases einen kalten Körper, z. B. eine Porzellanplatte, so schlägt sich darauf Arsen nieder, indem die Temperatur der Flamme dadurch unter die Verbrennungstemperatur des Arsens abgekühlt wird.

Auch durch die Wärme wird es leicht zersetzt; leitet man es durch eine Glasröhre, welche an einer Stelle zum Glühen erhitzt wird, so setzt sich jenseits der erhitzten Stelle in der Glasröhre ein spiegelnder Ring von Arsen, ein Arsenspiegel ab.

### Schwefelverbindungen des Arsens.

Arsen-  
subsulfür.

Ein schwefelsaures Sulfür von der Zusammensetzung  $\text{As}_3\text{S}$  will Scopt aus Arsenaten mit Phosphorchlorür und schwefliger Säure als braunes in Kalilauge und in gelbem Schwefelammonium lösliches Pulver erhalten haben.

Arsensulfür.

Eine natürliche Verbindung des Arsens mit Schwefel ist das Realgar, rotes Schwefelarsen von der Zusammensetzung  $\text{AsS}$ ; es ist auch ein Hauptbestandteil des durch Destillation von Schwefelkies mit Arsenkies bereiteten Rotglases, welches ausserdem bei der Glasfabrikation als Reduktionsmittel Verwendung findet. Rotglas ist eine dunkelrote, leicht schmelzbare Masse von glasig muscheligen Bruch; reines Arsensulfür krystallisirt in rubinroten, monoklinen Prismen. Früher wurde das Arsensulfür häufiger als jetzt als Malerfarbe und in der Feuerwerkerei (für Weissfeuer) verwendet.

Arsen-  
trisulfid.

Aufser dem Realgar kommt in der Natur noch ein schwefelreicheres Arsensulfid vor, das Auripigment  $\text{As}_2\text{S}_3$ . Das Auripigment hat im

Gegensatz zu dem roten Realgar eine citronengelbe Farbe. Es bildet sich beim Zusammenschmelzen von Arsen mit Schwefel in den dieser Zusammensetzung entsprechenden Mengen, sowie bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf saure Lösungen von arseniger Säure. Das Gelbglas, welches in den Arsenikhütten durch Sublimation von Arsenhexoxyd mit Schwefel dargestellt wird, besteht der Hauptsache nach aus unverändertem Arsenhexoxyd, welches meist nur einige Prozente Arsentrisulfid enthält und dadurch gelb gefärbt ist. Das Arsentrisulfid besitzt eine intensive Färbung und wurde daher früher als Malerfarbe benutzt.

Das Arsenpentasulfid  $\text{As}_2\text{S}_5$  enthält man durch Zusammenschmelzen von Arsen mit überschüssigem Schwefel und Ausziehen des unverbundenen Schwefels mit Schwefelkohlenstoff als ein hell citronengelbes Pulver, welches oberhalb des Schmelzpunktes des Schwefels zu einer rötlichgelben Flüssigkeit zusammenschmilzt und bei höherer Temperatur unverändert sublimiert. Auch beim Lösen von Arsensäure oder arsensauren Salzen in kalter, konzentrierter Salzsäure und Sättigen mit Schwefelwasserstoff in der Kälte fällt sofort Arsenpentasulfid, welches man ohne zu erwärmen abfiltrieren und auswaschen muß. Auf schwach salzsaure Lösungen von Arsensäure oder arsensauren Salzen wirkt Schwefelwasserstoff in der Kälte nicht ein, wohl aber fällt er in der Wärme unter solchen Bedingungen ganz reines Arsenpentasulfid  $\text{As}_2\text{S}_5$ . Das Pentasulfid besitzt eine hervorragende Wichtigkeit für die analytische Abscheidung und Bestimmung des Arsens. Es ist die bequemste Form, in der man das Arsen zur Wägung bringen kann.

Arsenpentasulfid.

Diese Verhältnisse sind bereits von Robert Bunsen festgestellt worden, die Angaben von Bunsen sind aber in neuerer Zeit unberechtigtweise auf Grund ungenügender Versuche angegriffen worden. Erst im Jahre 1897 haben Piloty und Stock gezeigt, daß die Bunsen'sche Methode zur Fällung des Arsens als Pentasulfid in der That eine ausgezeichnete ist, wenn man nur die Fällung genau nach Bunsen's Angaben in warmer, sehr schwach salzsaurer Lösung vornimmt, da konzentrierte Salzsäure in der Wärme die Arsensäure teilweise reduziert und auch das bereits gefällte Sulfid weiter verändert.

Bunsen'sche Methode der Arsenbestimmung.

### Verbindungen des Arsens mit Halogenen.

Arsen verbrennt im Chlorgase zu dem sehr flüchtigen Arsenchlorür  $\text{AsCl}_3$ . Außer diesem Arsenchlorür oder Arsenrichlorid ist eine andere Chlorverbindung des Arsens nicht bekannt, namentlich ist zu merken, daß das Arsen, hierin dem Phosphor unähnlich, nicht fünf Atome Chlor zu binden vermag, sondern nur drei. Wirkt Chlorwasserstoff oder Chlorphosphor auf die Oxyde des Arsens ein, so bildet sich stets nur das Arsenrichlorid. Das Arsenchlorür,  $\text{AsCl}_3 = 180,09$ , enthält 58,61 Prozent Chlor neben 41,39 Prozent Arsen, bildet eine wasserhelle, an der Luft rauchende Flüssigkeit vom

Arsenchlorür.

spezifischen Gewicht 2,205 bei 0° und erstarrt bei niedriger Temperatur zu glänzenden Krystallnadeln, welche etwa bei  $-18^{\circ}$  schmelzen. Das Arsenchlorür siedet bei  $134^{\circ}$ , sein Dampf besitzt die Dichte 6,3 und enthält demnach in 100 ccm 150 ccm Wasserstoffgas und 25 ccm Arsen-  
dampf. Es ist bereits bei niedriger Temperatur sehr flüchtig und wird durch Wasser teilweise unter Salzsäureabspaltung in Arsenhexoxyd  $As_4O_6$  verwandelt, wobei sich als Zwischenprodukt ein Arsenoxychlorid  $AsOCl$  bildet.

Arsen-  
tribromid.

Ganz analog verhält sich das Arsentribromid, welches in Prismen krystallisiert, ein spezifisches Gewicht von 3,66 besitzt, bei etwa  $25^{\circ}$  schmilzt und bei  $220^{\circ}$  siedet.

Jodarsen.

Das Jod zeigt ein abweichendes Verhalten gegenüber dem Arsen; es bildet je nach den Mengenverhältnissen verschiedene Verbindungen, denen die Formeln  $AsJ_2$ ,  $AsJ_3$  und  $AsJ_5$  zukommen.

Fluorarsen.

Mit dem Fluor bildet das Arsen ein Arsentrifluorid  $AsF_3$  (Schmelzpunkt  $-8^{\circ}$ , Siedepunkt  $63^{\circ}$ ), ein Arsenpentafluorid  $AsF_5$  und ein Arsenoxyfluorid  $AsOF_3$ ; die letzteren beiden Körper sind aber nur in Gestalt von Doppelverbindungen mit Fluorkalium bekannt.

Statisti-  
sches.

Die Produktion von freiem Arsen, weißem Arsenik (Arsenhexoxyd  $As_4O_6$ ), Gelbglas und Rotglas beträgt auf der ganzen Erde etwas mehr als 10 000 t. Eine wichtige Produktionsstätte, die größte Deutschlands, ist Freiberg in Sachsen.

Geschicht-  
liches.

Das gelbe und das rote Schwefelarsen waren schon im Altertum bekannt. Theophrast gebraucht zuerst den Namen *ἀρσενικόν* (*arsenikon*). Die Araber kannten anscheinend das Arsenhexoxyd und stellten damit das weiße Arsenkupfer dar, aber erst Albertus Magnus (1193 bis 1280) beschrieb die Darstellung des freien Arsens aus dem Arsenhexoxyd mittels reduzierender Substanzen (Seife). Lemery untersuchte 1675 das Arsen genauer und reihte es den Halbmetallen (Bastardmetallen) zu. Das reguläre, gelbe Arsen hat Bettendorff 1867 zuerst beobachtet; genau charakterisiert wurde es aber erst durch den Mineralogen Linck im Jahre 1899.

### Chemische Technik und Experimente.

Marsh-  
scher Appa-  
rat.

Auf der Bildung des Arsenwasserstoffs aus Arsenverbindungen durch nascirenden Wasserstoff beruht die empfindlichste Methode zum Nachweise des Arsens, und einer der wichtigsten Apparate der gerichtlichen Chemie: der Marsh'sche Apparat (Figur 163).

*A* ist eine Woulff'sche Flasche, in welcher sich Zink und Wasser befindet, *ab* eine Trockenröhre mit Stücken von Chlorcalcium gefüllt, *d* eine an einer Stelle verjüngte Glasröhre, die in eine feine, offene, aufrecht stehende Spitze mündet, *c* ein Heberrohr, um die Flüssigkeit in der Flasche, ohne den Apparat aus einander nehmen zu müssen, entfernen zu können.

Gießt man durch die Trichterröhre in die Flasche reine, verdünnte Schwefelsäure, so beginnt sogleich die Entwicklung von Wasserstoffgas; ist diese einige Minuten mäßig im Gange, und man bringt durch dieselbe Trichterröhre eine Lösung von arseniger Säure, Arsensäure, eines Salzes dieser beiden Säuren, oder überhaupt eine Flüssigkeit, welche nur eine Spur einer Arsensauerstoffverbindung enthält, in die Flasche, so beginnt die Bildung von Arsenwasserstoffgas alsbald; zündet man nun das aus der Spitze

ausströmende Gas an, so brennt es mit bläulichweißer Flamme, aus der sich weißer Nebel (von Arsenigsäureanhydrid) erheben. Hält man in die Flamme trockene Porzellanplatten, eine Porzellanschale oder dergleichen, so

*Marsh'scher Apparat zum Arsennachweis.*

schlagen sich darauf braunschwarze, glänzende Flecken von Arsen nieder, die in Salpetersäure und in unterchlorigsaurem Natrium sich leicht auflösen.

*Arsennachweis nach Fresenius und Babo.*

Erhitzt man ferner einen Teil der Glasröhre, wie die Abbildung zeigt, mittels einer Gaslampe zum Glühen, so bildet sich jenseits der erhitzten

Stelle in der Röhre ein Arsenspiegel. Diese Methode ist so empfindlich, daß wir durch sie auch noch die geringsten Spuren von Arsen entdecken können.

Methode  
von Fres-  
enius und  
Babo zur  
Ausmitte-  
lung des  
Arsens.

Sämtliche Verbindungen des Arsens mit Schwefel werden durch eine Mischung von Cyankalium und Soda unter Bildung von Schwefelcyan- kalium und Abscheidung von Arsen reduziert. Es gründet sich hierauf eine Methode des Nachweises des Arsens, wenn dasselbe als Schwefelarsen vor- liegt. Die Reduktion erfolgt besonders leicht, wenn sie in einer Atmosphäre von Kohlensäure vorgenommen wird (Figur 164, a. v. S.).

Aus dem Kolben A wird aus Marmor und Salzsäure Kohlendioxyd ent- wickelt. Dieses wird in B, wo es durch konzentrierte Schwefelsäure streicht,

Fig. 165.



Reduktionsröhre zum Arsennachweis.

getrocknet, und gelangt von hier in die Reduktionsröhre C, welche in Figur 165 besonders abgebildet ist. Bei *de* dieser Röhre befindet sich das Schwefelarsen, mit Cyankalium und Soda innig gemengt. Wenn die Kohlen- säure sämtliche Luft aus dem Apparate verdrängt hat, und die Reduktions-

Fig. 166.

#### Ausmittlung des Arsens nach Fyfe-Schneider.

röhre samt dem Gemenge durch Erwärmen mit einer einfachen Flamme sorgfältigst getrocknet ist, wobei die Kohlensäure fort und fort in mäßeigem Strome entwickelt werden muß, so erhitzt man erst die Stelle c der Röhre mittels einer Lampe zum Glühen und dann mit einer zweiten das Gemenge. Es bildet sich dann alsbald bei *h* ein starker Arsenspiegel, während ein kleiner Teil des Arsens bei *i* aus der Mündung der Röhre entweicht und die Luft mit Knoblauchgeruch erfüllt.

Auf der Flüchtigkeit des Chlorarsens beruht die Methode zur Entdeckung des Arsens von Fyfe-Schneider (Figur 166). Nach den ge-

nannten Autoren bringt man bei gerichtlichen Untersuchungen die auf Arsen zu prüfende Substanz unter reichlichem Zusatz von Kochsalz in die Retorte *a*, trägt durch das Trichterrohr allmählich konzentrierte Schwefelsäure ein und fängt die Dämpfe in dem Ballon *b* auf, dessen unteres Ende mittels eines durchbohrten Stopfens an einer Proberöhre *c* befestigt ist. Die Leitungsröhre *d* mündet in ein Gefäß *e*, in welchem sich verdünnte Salzsäure befindet. Wird die Schwefelsäure in die Retorte allmählich eingetragen, und im Sandbade vorsichtig erhitzt, so destilliert das sich bildende Chlorarsen in die Proberöhre über, während ein Teil durch den Strom des überschüssigen Chlorwasserstoffgases in die im Gefäße *e* befindliche Salzsäure geführt und hier aufgelöst wird.

Fyfe-Schneider'sche Methode zur Ausmittelung des Arsens.

Dies Schneider'sche Verfahren leidet an dem Übelstande, daß Arsensäure, die höchste Oxydationsstufe des Arsens, dabei nur sehr langsam und unvollständig in Arsenchlorür umgewandelt wird. Setzt man aber der Untersuchungsmasse ein Eisenoxydulsalz zu, so erfolgt die Reduktion zu Arsenchlorür glatt und leicht. Nach Emil Fischer versetzt man daher zur analytischen Abscheidung des Arsens aus Gemengen das Gemisch mit Arsenchlorür, und leitet in der Wärme einen Strom von Salzsäuregas hindurch, wobei alles Arsen in das Destillat übergeht. Auch wenn man durch eine Arsensäure oder arsenige Säure enthaltende siedende Lösung ein Gemisch von viel Chlorwasserstoff- und wenig Schwefelwasserstoffgas leitet, geht alles Arsen in das Destillat (Piloty und Stock).

Verfahren von Emil Fischer zur quantitativen Bestimmung des Arsens.

## Antimon.

*Synonyma:* *Stibium*, *Regulus Antimonii* (lat.); *Spießsglanzmetall*; *Antimoine* (franz.); *Antimony* (engl.); *Сурьма* (surjma, russ.).

Zeichen Sb. Atomgewicht Sb = 119,52. Spezifisches Gewicht (Wasser = 1) 6,7; Dampfdichte (Luft = 1) 12,4. Drei- und fünfwertig.

Das Antimon findet sich nur selten gediegen in der Natur, meist an Schwefel und an Sauerstoff gebunden, auch als Arsenantimon  $\text{SbAs}_3$ ; es wird hüttenmännisch folgendermaßen dargestellt: Schwefelantimon wird aus dem Grauspießglanzerz ausgeschmolzen, geröstet und in mälsiger Glühhitze mit Kohle und Pottasche zusammengeschmolzen, wobei sich das Antimon als *Regulus* ausscheidet.

Vorkommen und Gewinnung.

Das so gewonnene Antimon ist aber nie chemisch rein, sondern enthält geringe Mengen von Eisen, Blei, Arsen und Schwefel. Von Arsen befreit man das Antimon durch Schmelzen mit  $\frac{1}{10}$  Salpeter in einem Tiegel, wobei das Arsen als arsensaures Kalium in die Schlacke geht. Doch muß das Schmelzen, um vollkommen arsenfreies Antimon zu erhalten, gewöhnlich mehrmals wiederholt werden.

Reindarstellung.

Im Kleinen erhält man reines Antimon durch Zusammenschmelzen von 100 g Schwefelantimon, 42 g Eisenfeile, 10 g wasserfreiem Natriumsulfat und 2 g Holzkohle, oder auch durch Reduktion von Natriummetaantimoniat  $\text{NaSbO}_3$ .

Das Antimon besitzt eine bläulichweiße Farbe, vollkommenen Metallglanz, ein krystallinisch-blättriges Gefüge, ist spröde, leicht zu pulvern und leicht schmelzbar. Es schmilzt im reinen Zustande

Eigenschaften.

erst bei etwa 630° (nach früheren Angaben viel niedriger) und kristallisiert beim Erstarren in Rhomboëdern. Erst in sehr hoher Temperatur verflüchtigt es sich und destilliert oberhalb 1300°. Die Destillation muß in einer trockenen Wasserstoffatmosphäre vorgenommen werden, da das Antimon nicht nur durch Sauerstoffgas sofort oxydiert wird, sondern sogar den Wasserdampf bei hoher Temperatur zersetzt:



An der Luft verändert es sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht, wird es aber an der Luft bis zum Schmelzen erhitzt, so entzündet es sich und verbrennt zu Antimonoxyd, welches sich als weißer, geruchloser Rauch erhebt. Wirft man eine geschmolzene, rotglühende Antimonkugel von einiger Höhe auf den Boden, so bilden sich zahllose kleinere glühende Kügelchen, die radienförmig aus einander laufen.

Das Antimon wird weder von Salzsäure noch von verdünnter Schwefelsäure angegriffen, Salpetersäure verwandelt es in ein weißes, unlösliches Pulver, gewöhnlich ein Gemenge von Antimonoxyd und Antimonsäure, dagegen wird es von Königswasser leicht, je nach der Dauer der Einwirkung, zu Chlorür oder Chlorid gelöst. Im gepulverten Zustande verbrennt es im Chlorgase schon ohne äußere Wärmezufuhr zu Antimonchlorid. In schmelzendem Zustande absorbiert es Wasserstoffgas und Kohlenoxydgas.

In seinen Verbindungen bietet es so große Übereinstimmung mit dem Phosphor und dem Arsen dar, daß es mit den beiden genannten Elementen eine natürliche Gruppe bildet, andererseits besitzt das Antimon viele physikalische Eigenschaften, die ihm einen metallischen Charakter verleihen; ihm fehlt nur die Duktilität der wahren Metalle. Mit Zinn und mit Blei liefert es Legierungen, welche einen sehr vollkommenen Metallcharakter tragen; der technische Wert solcher Legierungen (Letternmetall, Britanniametall) besteht im wesentlichen darin, daß durch den Zusatz von Antimon die Duktilität des Bleies und des Zinks herabgemindert ist (Hartblei).

Geschichtliches.

Der Spießglanz (Schwefelantimon) diente schon in grauer Vorzeit als beliebtes Toilettmittel zum Schwarzfärben der Augenbrauen. Das freie Antimon wurde bereits von dem alten Kulturvolke der Chaldeer etwa 1000 Jahre vor Beginn unserer Zeitrechnung technisch dargestellt und zu Gebrauchsgegenständen verarbeitet (W. Belck). Seine Verbindungen haben namentlich im 15. Jahrhundert Basilius Valentinus und im 19. Jahrhundert Proust und Berzelius näher untersucht.

### Antimonhexoxyd, $\text{Sb}_4\text{O}_6$ .

*Synonyma: Stibium oxydatum, Antimonoxyd, antimonige Säure, Flores antimonii, Antimontrioxyd.*

Molekulargewicht  $\text{Sb}_4\text{O}_6 = 573,28$ . Prozentische Zusammensetzung: 83,38 Prozent Antimon, 16,62 Prozent Sauerstoff.



Das Antimonoxyd findet sich im Mineralreiche als Antimonblüte (Weißspieglglanzerz) in wohl ausgebildeten, glänzenden Rhombensäulen des rhombischen Systems, als Senarmontit in regulären Oktaedern krystallisirt, aber auch als erdiger, amorpher Überzug anderer Antimonerze (Antimonocker).

Vorkommen  
und Eigen-  
schaften.

Auch künstlich läßt es sich krystallisirt erhalten, bald in Formen des rhombischen Systems, bald in Oktaedern, es ist demnach dimorph. Krystallisirt erhält man es durch Verbrennen des Antimons an der Luft, wobei sich die weißen Dämpfe des gebildeten Antimonoxydes zu glänzenden Krystallen, den sogenannten Spieglglanzblumen, verdichten.

Durch Zersetzung von Antimonchlorür mit kohlensaurem Natrium erhält man es als ein krystallinisches, durch Behandlung von Schwefelantimon mit Salpetersäure als amorphes, weißes Pulver.

Das Antimonoxyd wird beim Erhitzen gelb, schmilzt bei höherer Temperatur, erstarrt beim Erkalten krystallinisch und verflüchtigt sich in hohen Hitzegraden. Die Dampfdichte beträgt bei 1560° 19,6 bis 20,0 (berechnet 19,2). Bei Luftzutritt erhitzt, verwandelt es sich unter Sauerstoffaufnahme in Antimondioxyd  $\text{SbO}_2$ , welches nicht flüchtig ist; es kann daher nur bei abgehaltener Luft sublimirt werden.

In Wasser ist es nahezu unlöslich, löst sich aber in Chlorwasserstoffsäure langsam auf; aus dieser Lösung schlagen Zink und Eisen Antimon nieder, Zink unter gleichzeitiger Bildung von Antimonwasserstoffgas.

Das Antimonoxyd ist eine schwache Basis und bildet mit Säuren die Antimonoxydsalze. Gegen starke Basen aber verhält es sich gewissermaßen als Säure (daher der frühere Name antimonige Säure) und verbindet sich damit, indem es sich darin auflöst.

Das Antimonoxyd und seine Verbindungen besitzen lange nicht so starke physiologische Wirkungen, wie das Arsenhexoxyd und die arsenigsauren Salze. Seit den Arbeiten von Basilius Valentinus (Triumphwagen des Antimonii) sind die Verbindungen des Antimons in früheren Jahrhunderten außerordentlich viel zum medizinischen Gebrauche herangezogen worden. Viele dieser Präparate, die damals nicht in chemisch reinem Zustande dargestellt wurden, werden auch durch ihren Arsengehalt gewirkt haben; jetzt sind sie fast alle verlassen und selbst der Brechweinstein (weinsaures Antimonoxyd-kali), dessen Wirkung als *Vomitivum* zweifellos ist, hat nur noch toxi-kologisches Interesse. Die Maximaldosis von Brechweinstein beträgt 0,2 g auf einmal und 0,5 g an einem Tage.

Physiolo-  
gische Wir-  
kungen.

## Antimonpentoxyd, $\text{Sb}_2\text{O}_5$ .

*Synonymon: Antimonsäureanhydrid.*

Molekulargewicht  $\text{Sb}_2\text{O}_5 = 318,44$ . Prozentische Zusammensetzung: 75,07 Prozent Antimon, 24,93 Prozent Sauerstoff.

Antimonpentoxyd erhält man durch Erhitzen von Antimon mit Salpetersäure und Verflüchtigung der überschüssigen Säure bei einer unter der Glühhitze liegenden Temperatur.

Darstellung.

Antimonpentoxyd bildet ein blaß citronengelbes, beim Erhitzen dunkler werdendes Pulver, welches sich in Wasser gar nicht, in Säuren nur sehr schwer auflöst, aber durch wässrige Lösungen von Schwefel-

Eigen-  
schaften.

ammonium oder Schwefelnatrium reichlich aufgenommen wird. Beim Zusammenschmelzen mit Alkalikarbonaten entwickelt es Kohlensäure und geht in Antimoniate über. Durch Fällen der wässerigen Lösungen der Antimoniate mit Salpetersäure (durch überschüssige Salzsäure werden die Antimoniate leicht gelöst) erhält man die freie Antimonsäure als weißen Niederschlag. Die dreibasische Antimonsäure  $\text{H}_3\text{SbO}_4$  vermag gleich der Phosphorsäure durch Wasserabspaltung in eine Metantimonsäure  $\text{HSbO}_3$  überzugehen, und zwar schon beim Erhitzen auf  $175^\circ$ . Mit dieser, der Metaphosphorsäure entsprechenden Metantimonsäure darf nicht die Pyroantimonsäure  $\text{H}_4\text{Sb}_2\text{O}_7$  verwechselt werden, welche durch ein in kaltem Wasser fast unlösliches Natriumsalz  $\text{H}_2\text{Na}_2\text{Sb}_2\text{O}_7 + 6\text{H}_2\text{O}$  ausgezeichnet ist und von ihrem Entdecker Frémy unzutreffenderweise Metantimonsäure genannt wurde.

Antimon-  
dioxyd.

Beim Erhitzen gehen alle diese Hydrate zunächst in Antimonpentoxyd über, aber dieses ist selbst nicht glühbeständig (vergl. das ähnliche Verhalten des Arsenpentoxyds, S. 360). Das Antimonpentoxyd geht bei Glühhitze in ein Antimondioxyd  $\text{SbO}_2$  über:



Auch das Antimonhexoxyd bildet beim Erhitzen unter Luftzutritt die nämliche Verbindung (S. 369). Das Antimondioxyd wird in den Lehrbüchern häufig mit verdoppelter Molekularformel geschrieben und als antimonsaures Antimonoxyd oder Antimontetroxyd bezeichnet, aber ohne tatsächliche Grundlage. Das Molekulargewicht des Antimondioxyds ist unbekannt, seine Dampfdichte läßt sich nicht bestimmen, Salze liefert das Oxyd nicht, und es liegt daher nicht der mindeste Grund vor, die empirische Formel  $\text{SbO}_2$ , welche dieses Oxyd des Antimons mit den Dioxyden anderer Elemente (Silicium, Zinn, Blei, Mangan, Rubidium) in Parallele setzt, durch eine komplizirtere Formel zu ersetzen. Wie viele Superoxyde, so macht auch das Antimondioxyd aus angesäuerter Jodkaliumlösung Jod frei. Entsprechend seiner Zusammensetzung  $\text{SbO}_2 = 151,28$  enthält das Antimondioxyd 79,02 Prozent Antimon neben 20,98 Prozent Sauerstoff.

### Antimonwasserstoff, $\text{SbH}_3$ .

*Synonyma: Stibin, Antimonwasserstoffgas.*

Molekulargewicht  $\text{SbH}_3 = 122,52$ . Prozentische Zusammensetzung: 97,55 Prozent Antimon, 2,45 Prozent Wasserstoff.

Bildung und  
Darstellung.

Die Bildungsweisen und das Verhalten des Antimonwasserstoffs,  $\text{SbH}_3$ , sind denen des Arsenwasserstoffs ganz analog. Wird Zink mit verdünnter Schwefelsäure bei Gegenwart von Antimonoxyd behandelt, so entwickelt sich neben viel Wasserstoff dieses Gas, seine Flamme setzt auf Porzellan schwarze Flecke von Antimon ab, welche mit Arsen nicht verwechselt werden können, da sie in Natriumhypochloritlösung unlöslich sind. Reiner und konzentrierter, d. h. mit weniger Wasserstoffgas gemengt, erhält man das Antimonwasserstoffgas durch Be-

handlung von Natriumamalgam mit einer konzentrierten Lösung von Antimonchlorür.

Antimonwasserstoff ist ein farbloses Gas, welches einen eigentümlichen Geruch besitzt, der entfernt an Schwefelwasserstoff, aber nicht an Arsenwasserstoff erinnert. Das Gas ist brennbar und bildet eine blasse, bläulichgrüne Flamme, welche dicke, weiße Rauchwolken von Antimonhexoxyd  $\text{Sb}_4\text{O}_6$  aussendet. Das Antimonwasserstoffgas ist viel zersetzlicher als das Arsenwasserstoffgas. Bereits beim Erwärmen auf  $150^\circ$  beginnt die Abscheidung von Antimon und bei 200 bis  $210^\circ$  wird aller Antimonwasserstoff zersetzt, während Arsenwasserstoff bei dieser Temperatur noch ganz unverändert bleibt. Eigenschaften.

Eine Verbindung  $\text{Sb}_4\text{H}_2$ , entsprechend dem festen Phosphorwasserstoff  $\text{P}_4\text{H}_2$ , ist noch unsicherer, als der feste Arsenwasserstoff  $\text{As}_4\text{H}_2$  (S. 357). Eine explosive Modifikation des Antimons wird auf elektrolytischem Wege erhalten und hat sich als wasserstoffhaltig erwiesen. Fester Antimonwasserstoff.

### Verbindungen des Antimons mit Schwefel und mit Halogenen.

Gegen Schwefel und gegen Chlor tritt das Antimon sowohl dreiwertig als auch fünfwertig auf. Die Sulfide des Antimons,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  und  $\text{Sb}_2\text{S}_5$ , tragen den Charakter geschwefelter Säureanhydride; sie lösen sich in Schwefelnatrium, Schwefelkalium oder Schwefelammonium zu Sulfosalzen, welche sich von den Antimoniaten nur dadurch unterscheiden, daß der gesamte Sauerstoffgehalt dieser Salze in ihnen durch Schwefel ersetzt ist. Auch mit vielen Schwermetallsulfiden bildet das Antimonsulfür  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  und das Antimonsulfid  $\text{Sb}_2\text{S}_5$  salzartige Doppelverbindungen, welche als Mineralien häufig vorkommen. Das Antimonchlorür  $\text{SbCl}_3$  und das Antimonchlorid  $\text{SbCl}_5$  stehen in ihren Eigenschaften in der Mitte zwischen den sich mit Wasser zersetzenden Chloriden des Phosphors und den in Wasser löslichen Schwermetallchloriden.

### Antimonsulfür, $\text{Sb}_2\text{S}_3$ .

Molekulargewicht  $\text{Sb}_2\text{S}_3 = 334,53$ . Spezifisches Gewicht (Wasser = 1) 4,7. Prozentische Zusammensetzung: 71,46 Prozent Antimon, 28,54 Prozent Schwefel.

Das Antimonsulfür oder Dreifach-Schwefelantimon kommt im Mineralreiche als das häufigste Antimonerz unter dem Namen Grauspießglanzerz oder Antimonglanz vor. Es bildet meist lange, säulenartige Krystalle des rhombischen Systems, oder krystallinisch-blätterige und strahlige Massen von ausgesprochenem Metallglanz und blei- oder stahlgrauer Farbe. Es ist spröde, leicht schmelzbar und in stärkerer Hitze bei Luftabschluß flüchtig. Wird es in geschmolzenem Zustande plötzlich abgekühlt, so stellt es eine dunkelbraune, amorphe Grauspießglanzerz.

Masse dar, welche ein geringeres Volumgewicht (4,15) zeigt und Nichtleiter der Elektrizität ist, während das ursprüngliche Schwefelantimon die Elektrizität leitet.

Außerdem kommen sehr zahlreiche Mineralien vor, in denen das Antimonsulfür in Form von Thioantimoniten mit basischen Schwefelmetallen zu salzartigen Verbindungen vereinigt ist. So findet es sich mit Schwefelblei als Zinkenit, Plagionit und Jamesonit, desgleichen als Boulangerit, Geokronit, Kilbrikenit, ferner als dunkles Rotgültigerz, Schwarzgültigerz und Myargyrit. Mit Schwefeleisen bildet es den Berthierit. Mit Schwefelkupfer und Schwefelblei den Bournonit und Antimonkupferglanz. Mit Schwefelsilber und Schwefelblei das Schilfglanzerz. Mit Schwefelsilber und mehreren anderen Schwefelmetallen, als Schwefelarsen, Schwefelkupfer, Schwefeleisen: den Polybasit. Mit Schwefeleisen, Schwefelzink, Schwefelkupfer und Schwefelarsen die Fahlerze.

Reindarstellung des Antimonsulfürs.

In der Natur ist das Antimonsulfür niemals rein, sondern stets arsenhaltig. Künstlich läßt sich reines Antimonsulfür durch Zusammenschmelzen seiner Bestandteile oder durch Zersetzung des Antimonoxyds oder Chlorürs mittels Schwefelwasserstoffgas darstellen. Auf letztere Weise gewonnen, ist es ein schön orangeroter Niederschlag.

Eigenschaften.

In konzentrierter Chlorwasserstoffsäure löst sich das Antimonsulfür unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas zu Antimonchlorür auf. Durch Wasserstoffgas wird es in der Hitze, indem sich Schwefelwasserstoffgas bildet, reduziert.

Oxysulfide des Antimons:

An der Luft erhitzt (geröstet), verwandelt es sich in Schwefeldioxyd und Antimonoxyd, letzteres aber tritt mit einem Teile unzersetzten Schwefelantimons selbst in Verbindung. Eine derartige Verbindung ist das Spießsglanzglas, welches man durch unvollständiges Rösten des Grauspießsglanzerzes und Zusammenschmelzen der oxydirten Masse als eine glasartige, braune bis hyacinthrote Masse erhält. Eine ähnliche Verbindung kommt als Rotspießsglanzerz vor. Ein Gemenge von Antimonsulfür und Antimonoxyd war auch der Mineralkermes der Pharmacie.

Spießsglanzglas,

Mineralkermes. Anwendung.

Das Antimontrisulfid findet als Heilmittel bei Halskrankheiten eine nur noch sehr beschränkte Anwendung. Eine große Bedeutung hat aber der Spießsglanz und die anderen Schwefelantimonmineralien als Ausgangsmaterial für alle Antimonverbindungen, welche namentlich für die Baumwollfärberei von großer Bedeutung sind (vergl. unten bei Fluorantimon), sowie für die Darstellung des Antimonmetalles.

### Antimonpentasulfid, $\text{Sb}_2\text{S}_5$ .

*Synonyma: Sulfur auratum Antimonii, Goldschwefel, Antimonsulfid, Fünffach-Schwefelantimon.*

Molekulargewicht  $\text{Sb}_2\text{S}_5 = 398,19$ . Prozentische Zusammensetzung: 59,99 Prozent Antimon, 40,01 Prozent Schwefel.

Bildung.

Antimonpentasulfid erhält man durch Fällen einer weinsauren wässrigen Lösung von Antimonchlorid  $\text{SbCl}_3$  mit Schwefelwasserstoff:



Darstellung.

oder durch Zersetzung von Natriumsulfantimoniat  $\text{Na}_2\text{SbS}_4 + 9 \text{H}_2\text{O}$  (Schlippe'sches Salz) mit verdünnten Säuren. 20 g Schlippe'sches Salz werden in 120 g Wasser gelöst und in eine Mischung von 6,6 g Schwefelsäure

mit 200 g Wasser unter Umschütteln eingegossen, abgesaugt und mit Wasser und Alkohol nachgewaschen.

Das Antimonpentasulfid ist ein dunkel orangerotes Pulver, welches sich nicht in Wasser, wohl aber in Alkalien und Schwefelalkalien auflöst (unter Bildung von Sulfosalzen). Es löst sich bereits in Kalium- oder Natriumkarbonatlösungen, nicht aber in Ammoniumkarbonatlösung. Auch in Weinsäure ist das reine Präparat unlöslich, während das Handelsprodukt an Weinsäurelösungen häufig Antimonhexoxyd  $\text{Sb}_4\text{O}_6$  abgibt. Das Pentasulfid dient als Zusatz zum vulkanisirten Kautschuk, dem es die bekannte rote Farbe erteilt. Früher wurde es auch vielfach als Arzneimittel angewendet.

Eigenschaften.

Verwendung.

### Antimontrichlorid, $\text{SbCl}_3$ .

*Synonyma: Butyrum antimonii; Spießsglanzbutter; Antimonchlorür; Dreifach-Chlorantimon.*

Molekulargewicht  $\text{SbCl}_3 = 225,02$ . Schmelzpunkt  $73^\circ$ , Siedepunkt  $223,5^\circ$ . Spezifisches Gewicht 3,064 bei  $26^\circ$ . Prozentische Zusammensetzung: 53,12 Prozent Antimon, 46,88 Prozent Chlor.

Antimontrichlorid bildet sich durch Einwirkung von Chlor auf erhitztes überschüssiges Antimon, durch Destillation von Antimon mit Quecksilberchlorid oder mit Chlorsilber und durch Lösen von Schwefelantimon in Salzsäure.

Bildung.

Zur Darstellung des Antimontrichlorids werden 100 g gepulverter Grauspießglanz mit 500 ccm roher Salzsäure in einem Kolben unter dem Abzuge erhitzt unter allmählichem Zusatze von etwa 4 g Kaliumchlorat. Wenn das Erz verschwunden ist, filtrirt man durch Glaswolle vom Schwefel ab und destillirt aus einer Retorte, wobei zuerst wässrige Salzsäure, dann eine konzentrierte, häufig von Eisenchlorid gelb gefärbte Chlorantimonlösung, endlich schön weißes, krystallinisch erstarrendes, reines Chlorantimon übergeht.

Darstellung.

Antimontrichlorid krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff in glänzenden, rhombischen Krystallen, welche ätzende Eigenschaften besitzen und an der Luft durch Wasseranziehung in eine butterartige Masse (Antimonbutter) übergehen. Durch Wasser wird es in Antimonhexoxyd und Salzsäure gespalten:

Eigenschaften.



dabei treten verschiedene Oxychloride (Algarotpulver) als Zwischenprodukte auf.

Das Antimontrichlorid sowie seine Doppelsalze mit Chlornatrium oder Chlormagnesium finden als Beize für Baumwolle und für Eisen (zum Bronzieren von Gewehrläufen) Verwendung.

Verwendung.

### Antimonpentachlorid, $\text{SbCl}_5$ .

*Synonyma: Fünffach-Chlorantimon, Antimonperchlorid.*

Molekulargewicht  $\text{SbCl}_5 = 295,40$ . Prozentische Zusammensetzung: 59,54 Prozent Chlor, 40,46 Prozent Antimon.

Das Antimonchlorid bildet sich beim Verbrennen des Antimons in Chlorgas bei Überschuss des letzteren. Antimon, als Pulver in eine Flasche mit überschüssigem Chlorgase geschüttet, verbrennt mit grossem Glanze zu Chlorid. Antimonchlorür addirt in der Kälte direkt Chlorgas:



Eigen-  
schaften.

Antimonpentachlorid ist eine an der Luft rauchende, farblose oder schwach gelbliche Flüssigkeit, welche in niedriger Temperatur zu nadelförmigen Krystallen vom Schmelzpunkt  $-6^\circ$  erstarrt, schwerer als Wasser ist und beim Erhitzen bei  $140^\circ$  unter teilweisem Zerfall in Antimontrichlorid und Chlorgas zu sieden beginnt. Mit wenig Wasser oder Wasserdampf bildet es feste Hydrate,  $\text{SbCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{SbCl}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ ; auch mit Salzsäure, Blausäure, Chlorschwefel, Phosphorpentachlorid, Phosphoroxychlorid verbindet es sich zu krystallisirten Substanzen.

Verwen-  
dung.

Antimonpentachlorid findet wegen seiner Eigenschaft, leicht unter Chlorabspaltung in Antimontrichlorid überzugehen, in der organischen Chemie als Chlorüberträger in ähnlicher Weise Verwendung, wie wir dies beim Phosphorpentachlorid beschrieben haben (S. 345).

### Verbindungen des Antimons mit Brom, Jod, Fluor.

Antimontribromid  $\text{SbBr}_3$  ist fest und farblos, krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff in rhombischen Krystallen, schmilzt bei etwa  $90^\circ$ , siedet bei etwa  $270^\circ$ . Antimontrijodid  $\text{SbJ}_3$  bildet rote oder gelbe Krystalle von verschiedenen Formen, schmilzt bei  $166^\circ$  und siedet bei  $401^\circ$ . Antimonpentajodid  $\text{SbJ}_5$  schmilzt bei  $79^\circ$  und dissociirt sehr leicht. Antimontrifluorid  $\text{SbF}_3$ , Antimonpentafluorid  $\text{SbF}_5$ , Antimonfluochlorid  $\text{SbF}_2\text{Cl}$  und Antimonoxyfluorid  $\text{SbOF}_2$  sind durch ihre Neigung zur Bildung löslicher Doppelsalze ausgezeichnet und finden daher in der Baumwollfärberei Verwendung, wo es sich darum handelt, Antimon aus wässerigen Lösungen bei Gegenwart von Tannin auf die Baumwollfaser niederzuschlagen, da auf solcher Tanninantimonbeize basische Farbstoffe sehr fest zu haften pflegen. Ausser den Fluorverbindungen des Antimons benutzt die Textilindustrie auch noch eine Anzahl organischer Antimonverbindungen, unter denen der Brechweinstein die älteste ist.

### Erkennung und Bestimmung des Antimons.

Erkennung  
und Bestim-  
mung des  
Antimons.

Antimonverbindungen werden daran erkannt, dass ihre Lösungen — durch Zusatz von Weinsäure bringt man die sonst schwer löslichen Substanzen leicht in Lösung — mit Schwefelwasserstoff orangerote, in Schwefelammonium lösliche, in kohlensaurem Ammoniak unlösliche Niederschläge geben. Auf Kohle mit dem Lötrohr erhitzt, geben sie ein an der Luft rauchendes, nach dem Erstarren sprödes Korn von metallischem Antimon. Die grösste Schwierigkeit macht, namentlich wenn es sich um sehr kleine Mengen handelt, die Unterscheidung und Trennung des Antimons von dem ihm in vieler Hinsicht sehr ähnlichen Arsen.



Antimonsauerstoffverbindungen gaben im Marsh'schen Apparate ganz ähnliche Erscheinungen wie Arsenverbindungen, doch lassen sich ebensowohl die auf Porzellan erzeugten Flecken, als auch die Metallspiegel bei weiterer geeigneter Behandlung leicht von einander unterscheiden. Auch ihr äußeres Ansehen zeigt charakteristische Verschiedenheiten. Wird Antimonwasserstoffgas in eine Auflösung von salpetersaurem Silber geleitet, so scheidet sich ein schwarzer Niederschlag von Antimonsilber  $\text{Ag}_3\text{Sb}$  aus.

Zur quantitativen Trennung des Arsens vom Antimon benutzt man das Verfahren von Piloty und Stock (S. 367); das Antimon bleibt im Destillationsrückstande.

## VI. Gruppe:

### Kohlenstoffgruppe.

#### Bor.

*Synonyma:* *Boron* (veraltet); *Bore* (franz.); *Borine* (engl.); *Боръ* (bor, russ.).

Zeichen B. Atomgewicht  $B = 10,86$ . Spezifisches Gewicht des kristallisierten Bors 2,68 (des amorphen 2,45). Dreiwertig.

Das Bor kommt in der Natur nur in Verbindung mit Sauerstoff Vorkommen. in Form von Borsäure und von Boraten (Boracit, Tinkal, Boronatrocalcit, Borocalcit, Pinnoit) in vulkanischen Gegenden und in Kalisalzlagern vor. Beide Arten des Vorkommens erklären sich durch die Flüchtigkeit und Löslichkeit der Borverbindungen, die erstere Eigenschaft läßt sie mit Gasen und Wasserdämpfen in den Fumarolen aus der Tiefe an die Erdoberfläche steigen und die zweite führt sie mit dem Wasser dem Meere zu, aus welchem sie sich erst beim starken Eindunsten mit den Mutterlaugensalzen in Form der genannten Mineralien abscheiden. 1 cbm Meerwasser enthält 0,2 g Bor. Borsäure ist auch ein Bestandteil der Turmaline, des Datoliths und Axinit; aus den verwitterten Gesteinen gelangt sie in kleiner Menge in den Boden und wird von vielen Pflanzen aufgenommen; sie findet sich daher in der Asche mancher Pflanzen, im Obst, in deutschen und in kalifornischen Weinen als normaler Bestandteil, wenn auch immer nur in ganz minimalen Mengen.

Freies Bor bildet sich aus Borsäure oder Borax durch Reduktion Bildung. mit Kalium, Natrium, Magnesium, Aluminium oder Phosphor.

100 g geschmolzener und noch heiß fein gepulverter Borax werden mit Darstellung. 50 g Magnesiumpulver gut gemischt, die Masse in einen hessischen Tiegel gefüllt, festgedrückt und mit einer Schicht von reinem Borax bedeckt. Alle diese Operationen müssen möglichst rasch und in erwärmten Gefäßen ausgeführt werden, da der entwässerte Borax sehr hygroskopisch ist. Man verschließt den Tiegel mit einem dazu angefertigten, gut passenden Deckel aus



starkem Eisenblech mit übergreifendem Rande und erhitzt im Rösler'schen Ofen (s. bei Kohlenstoff) eine Viertelstunde zur Rotglut. Nach dem Erkalten zerreibt man das Reaktionsprodukt, kocht es mit Wasser, dann mit Salzsäure, endlich wieder mit Wasser aus und trocknet das restirende graubraune Pulver auf dem Wasserbade.

Rein-  
darstellung.

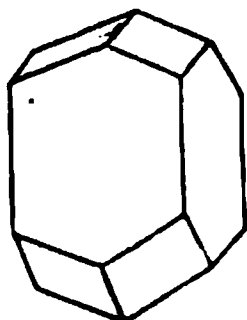
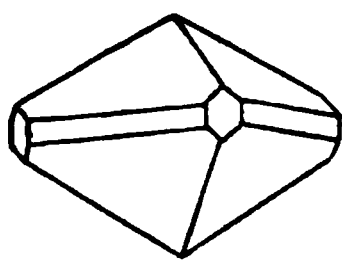
Das so erhaltene Rohprodukt ist meist amorph und noch sehr unrein. Entzieht man ihm durch Auskochen mit Säuren die beigemengten Metalle, so verflüchtigt sich ein Teil des Bors als gasförmiger Borwasserstoff, ein Teil geht in festen Bromwasserstoff über. Das so erhaltene Gemenge von unreinem Bor mit festem Borwasserstoff schmilzt man zur Reinigung bei Nickelschmelzhitze mit Aluminium zusammen, löst nach dem Wiedererkalten das Metall in Salzsäure und trennt die Borkrystalle von den Boraluminiumkrystallen (welche sich namentlich dann reichlich bilden, wenn der Ofen nicht heiß genug war) durch Abschlämmen oder durch Auskochen mit Salpetersäure.

Eigen-  
schaften.

Das Bor bildet bald dunkel granatrote, bald honiggelbe oder lichte-hyacinthrote, bald endlich auch wohl völlig farblose Krystalle, deren Grundform ein quadratisches Prisma ist. Die Borkrystalle (Figur 167, 168) besitzen Glanz und Lichtbrechungsvermögen in einem nur mit dem des Diamants vergleichbaren Grade und zeigen deshalb, obgleich

Fig. 167.

Fig. 168.



*Bordiamanten.* \*

im Allgemeinen durchscheinend bis durchsichtig, bei beträchtlicher Dicke Metallglanz. Die Härte des Bors ist sehr bedeutend und größer als die des Korunds; es kommt das Bor in der Härte dem Diamant gleich. Das krystallisierte Bor widersteht bei stärkstem Erhitzen der Oxydation. Selbst bei der Temperatur, bei welcher der Diamant verbrennt, oxy-

dirt es sich nur oberflächlich. Bei der Temperatur des elektrischen Ofens verflüchtigt es sich, ohne zu schmelzen. Im Chlorgase erhitzt, entzündet es sich und verbrennt zu Chlorbor; im Stickgase giebt es Borstickstoff (S. 380). Säuren wirken weder in der Kälte noch beim Erhitzen in bemerkbarer Weise ein. Ebenso wenig Auflösungen von Alkalien; dagegen wird es von kaustischen und kohlensauren Alkalien bei Rotglut aufgelöst.

Die verschiedenen Farben, welche die Krystalle des Bors zeigen, sind für dasselbe nicht wesentlich, sondern rühren, wie die Färbungen verschiedener Edelsteine und anderer Mineralien, von geringen Beimengungen fremder Stoffe her. Die Borkrystalle enthalten häufig Aluminium, Stickstoff, Kohlenstoff.

Das amorphe Bor bildet ein braunes Pulver, dessen spezifisches Gewicht erheblich niedriger gefunden wird, als dasjenige des krystallisierten Bors (1,8 bis 2,45); in feiner Verteilung absorbiert es Gase wie Kohle und wie Platinmohr und zeigt daher ähnliche katalytische Wirkungen. Beim Erhitzen an der Luft oder im Stickoxydgase verbrennt es leicht mit starkem Glanze, unter Bildung eines Gemisches

von Borsesquioxyd und Borstickstoff. Salpetersäure, Königswasser, konzentrierte Schwefelsäure und schmelzendes Natronhydrat oxydiren es zu Borsäure. Gegen einige Metalle und ihre Verbindungen verhält sich das Bor als Reduktionsmittel. Im Wasserdampf geglüht, entwickelt es Wasserstoffgas und verwandelt sich in Borsäure; im Schwefelwasserstoffstromer erhitzt, liefert es Schwefelbor unter Entwicklung von Wasserstoffgas. Auch auf Chlormetalle wirkt es in hoher Temperatur reduzierend; es wird Chlorbor gebildet und die Metalle scheiden sich regulinisch ab.

Die spezifische Wärme des Bors deutet auf ein hohes Molekulargewicht und ist, wie diejenige des Kohlenstoffs (vergl. S. 390), sowohl von der Beschaffenheit als von der Temperatur des Materials abhängig.

Das Bor wurde 1807 gleichzeitig von Davy in England und von Gay-Lussac und Thénard in Frankreich entdeckt. Das krystallisierte wurde erst 1858 von Wöhler und H. Sainte-Claire Deville dargestellt, wie denn diese beiden Chemiker auch die Eigenschaften des Bors näher kennen lehrten. Clemens Winkler hat dann im Jahre 1890 gezeigt, daß sich das Bor in mehreren Verhältnissen mit Wasserstoff zu vereinigen vermag (zu Verbindungen, welche freilich noch nicht in reinem Zustande isolirt worden sind) und daß das amorphe Bor immer Borwasserstoff enthält.

Geschichtliches.

### Borsesquioxyd, $B_2O_3$ .

*Synonyma: Bortrioxyd, Borsäureanhydrid.*

Molekulargewicht  $B_2O_3 = 69,36$ . Prozentische Zusammensetzung: 68,57 Prozent Sauerstoff und 31,43 Prozent Bor.

Das Borsesquioxyd bildet sich beim Verbrennen des Bors in reinem Sauerstoff und wird durch Glühen von Borsäure  $B(OH)_3$  dargestellt:



Es bildet eine farblose, durchsichtige, sehr harte amorphe Masse (glasige Borsäure), verflüchtigt sich erst in Weißglühhitze, treibt in der Hitze die stärksten Säuren aus ihren Verbindungen aus und löst die meisten Metalloxyde unter Bildung von (häufig schön gefärbten) Gläsern. An der Luft wird das Borsesquioxyd undurchsichtig, weiß, zerfällt zu Pulver, und verwandelt sich unter Wasseraufnahme aus der Luft in Borsäure.

### Borsäure, $B(OH)_3$ .

*Synonyma: Sal sedativum, Acidum boricum (lat.); Sedativsalz (veraltet); normale Borsäure, Orthoborsäure; Acide borique (franz.); Boric acid (engl.); Борная кислота (bornaja kislota, russ.).*

Molekulargewicht  $H_3BO_3 = 61,50$ . Prozentische Zusammensetzung: 77,46 Prozent Sauerstoff, 17,66 Prozent Bor, 4,88 Prozent Wasserstoff.

Die freie Borsäure findet sich in den Gasen einiger Vulkane und in mehreren heißen Quellen, vorzugsweise aber in den der Erde ent-

Vorkommen.

Darstellung der Borsäure aus Fumarolen.

Darstellung.

strömenden Gasen und Dämpfen in Italien: in den sogenannten *Maremma di Toscana*. Die Gase treten aus Spalten der Erde, namentlich bei *Monte Cerboli*, reichlich aus, besitzen eine sehr hohe Temperatur und führen den Namen *Fumarolen*. Sie enthalten Wasserdampf, Borsäure, Kohlensäure, Ammoniak und Schwefelwasserstoff. Die Gegenwart der Borsäure in diesen Dämpfen erklärt sich aus der Eigenschaft der Borsäure, sich mit Wasserdämpfen zu verflüchtigen. Ähnliche Emanationen hat man in Kalifornien und im Kaukasus entdeckt; auch auf den Liparischen Inseln hat man Borsäurequellen aufgefunden. Das Mineral *Sassolin* (bei Sasso), auf der Insel Volcano, ist feste Borsäure.

Fig. 169.

**Darstellung.** Im Kleinen gewinnt man die Borsäure durch Vermischen einer siedend heiß gesättigten Lösung borsäuren Natriums mit überschüssiger Chlorwasserstoffsäure. Aus dem erkalteten Filtrate scheidet sich die Borsäure in Krystallen aus und wird durch Um-

krystallisieren aus Wasser gereinigt. Auch durch Umkrystallisieren der rohen, käuflichen toscanischen Borsäure aus kochender, verdünnter Schwefelsäure kann man reine gewinnen. Die rohe Borsäure wird fabrikmäßig in Italien gewonnen, indem man Fumarolendämpfe bei Monte Cerboli in den sogenannten Lagoni mit Wasser in vielfache und möglichst lang andauernde Berührung bringt, wodurch die Borsäure sich in Wasser löst; durch Verdampfen dieses Wassers erhält man die rohe Säure.

Die der Erde entströmenden Borsäuredämpfe gelangen in ausgemauerte flache Becken: Lagoni (A auf Figur 169), in welche kaltes Wasser geleitet wird. Ist das Wasser eines solchen Lagone mit Borsäuredampf hinreichend gesättigt, so wird es in ein tiefer liegendes abgelassen, während der erste wieder mit kaltem Wasser gefüllt wird. Zuletzt wird das gesättigte Wasser in die Pfannen DDD geleitet und hier bis zur Krystallisation konzentriert; dies geschieht ebenfalls durch die heißen Dampfstrahlen der Fumarolen.

Die krystallisierte Borsäure stellt weißse, schuppige, schwach perlglänzende, fettig anzufühlende, tafelartige Krystalle dar, die ein spezifisches Gewicht von 1,435 bei 15° besitzen und sich bei dieser Temperatur in 25,6 Tln. Wasser auflösen. Eine kalt gesättigte Borsäurelösung enthält daher 3 bis 4 Prozent, eine heiß gesättigte dagegen über 33 Prozent Borsäure. Die Lösung besitzt einen schwach bitterlichen und adstringirenden Geschmack, rötet nur schwach Lackmuspapier, bräunt aber Curcumapapier. Letztere Reaktion, wodurch sie mit Basen verwechselt werden könnte, wenn man ihr Verhalten gegen Lackmus unberücksichtigt läßt, ist außerordentlich empfindlich und dient dazu, um Spuren von Borsäure zu entdecken (vergl. unten). Auch in Weingeist ist sie löslich. Ihre weingeistige Lösung brennt mit charakteristischer, intensiv grüner Flamme, Borsäure erteilt also der Flamme des Weingeistes eine grüne Färbung. Trotz ihrer Feuerbeständigkeit verdampft sie in ihren wässerigen Lösungen in nicht unerheblicher Menge mit dem Wasserdampfe, in noch reichlicherer Menge in weingeistiger Lösung, weil in letzterem Falle eine flüchtige Borsäureverbindung (Borsäureäther) entsteht.

Eigen-  
schaften.

Die Auf-  
lösung der  
Borsäure  
rötet Lack-  
mus und  
bräunt Cur-  
cumapapier.

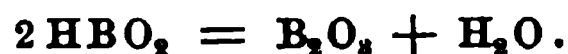
Ihre wein-  
geistige Lö-  
sung brennt  
mit grüner  
Flamme.

Erhitzt man Borsäure anhaltend auf 80 bis 100°, so verliert sie Wasser und geht in die einbasische Metaborsäure  $\text{BO}(\text{OH})$  über:



Meta-  
borsäure.

Metaborsäure schmilzt bei 160° und geht beim stärkeren Erhitzen in noch wasserärmere Verbindungen, beim Glühen schließlich in Borsesquioxid über:



Weder für die dreibasische noch für die einbasische Borsäure sind die normalen Salze mit Sicherheit bekannt. Vielmehr zeigen die meisten borsauen Salze eine anomale Zusammensetzung, und leiten sich von einer Tetraborsäure  $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$  ab. Diese Säure entsteht, wenn man die dreibasische Borsäure längere Zeit bei einer Temperatur von 140 bis 160° erhält, und zwar indem aus 4 Molekülen derselben 5 Moleküle Wasser austreten:

Tetra-  
borsäure.



Borate.	Der Borax, das technisch wichtigste Borat, ist das Natriumsalz der Tetraborsäure. Mit Ausnahme der Alkalisalze sind die borsauen Salze meist schwer löslich, aber leicht schmelzbar zu durchsichtigen glasartigen Massen (vergl. bei Phosphorsäure S. 335 und bei Kieselsäure). Sie befördern die Schmelzung anderer mit ihnen gemengter Körper. Aus diesem Grunde benutzt man Borate als Flufsmittel, um Schmelzungen einzuleiten. In neuerer Zeit hat die Borsäure auch für die Herstellung widerstandsfähiger Glassorten (Gasglühlichtcylinder, Jenaer Geräteglas; vergl. bei Calcium) Bedeutung erlangt; für diesen Zweck werden bereits jährlich etwa 300 Tonnen rohe Borsäure, meist italienischen Ursprungs, verbraucht. Der Preis der Borsäure beträgt im Großen 30 bis 33 Pfennig pro Kilogramm; sie wird im Übrigen wegen ihrer fäulniswidrigen Eigenschaften in der medizinischen Praxis sehr vielfach als mildes Antiseptikum verwendet, und zwar meist in 3 prozentiger Lösung. Verwerflich ist dagegen die ebenfalls häufig vorkommende Verwendung der Borsäure zur Konservierung von Nahrungs- und Genußmitteln, denn die Borsäure ist ein Fremdkörper, dessen Aufnahme in den Organismus in größeren Mengen Vergiftungserscheinungen und sogar den Tod zur Folge haben kann. Zur Erkennung dienen die Reaktionen mit Weingeist und mit Curcumapapier. Die letztere stellt man in der Weise an, daß man die zu untersuchende Flüssigkeit vorsichtig mit verdünnter Salzsäure versetzt, bis sie eben Lackmuspapier stark rötet. Dann tränkt man mit dieser Lösung Streifen von Curcumapapier und trocknet sie bei mäßiger Wärme. Durch die Borsäure wird der gelbe Curcumafarbstoff in einen ganz anderen, rotbraunen Körper verwandelt. Die rotbraunen Papierstreifen nehmen beim Eintauchen in verdünnte Natronlauge eine charakteristische schwarzgrünliche Färbung an; beim Eintauchen in verdünnte Salzsäure kehrt die braune Färbung wieder zurück.
Verwendung	
und	
Erkennung der Borsäure.	
Überborsäure.	Eine Überborsäure $\text{HBO}_3$ oder $\text{H}_3\text{BO}_4$ ist nur in Form ihrer Salze aus Boraten mit Wasserstoffsuperoxyd erhalten worden; sie spaltet sehr leicht Sauerstoff ab.

### Borstickstoff, BN.

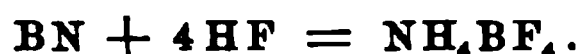
Molekulargewicht  $\text{BN} = 24,79$ . Prozentische Zusammensetzung: 56,19 Prozent Stickstoff, 43,81 Prozent Bor.

Bildung.	Borstickstoff bildet sich direkt durch Einwirkung von Stickstoff auf amorphes Bor bei hoher Temperatur, durch Einwirkung von Ammoniakgas auf amorphes Bor bei Rotglut (wobei der Wasserstoff des Ammoniaks entweicht) und indem man über erhitztes amorphes Bor einen Strom von getrocknetem Stickoxydgas leitet. Das Bor entzündet sich dabei, verbrennt mit blendendem Lichte, und verwandelt sich in ein Gemenge von Borsäure und Borstickstoff.
Darstellung.	Man stellt den Borstickstoff dar durch Glühen von wasserfreiem Borax mit seinem doppelten Gewichte Salmiak im Platintiegel und Erschöpfung des Rückstandes mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure und Wasser. Bei dieser Operation entsteht außer Borstickstoff noch Chlornatrium, Wasser und Borsäure. Durch Erhitzen von 25 g geschmolzener und sehr fein zerriebener Borsäure mit 50 g Harnstoff bis zum Glühen, und Auslaugen der Schmelze mit salzsäurehaltigem Wasser erhält man auch Borstickstoff.
Eigenschaften.	Der Borstickstoff bildet ein leichtes, weißes, amorphes Pulver, unschmelzbar, beim Glühen an der Luft sich nicht verändernd, unlöslich

in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien. Wasserdampf und Kali entwickeln daraus bei 200° Ammoniak, unter gleichzeitiger Bildung von Metaborsäure:



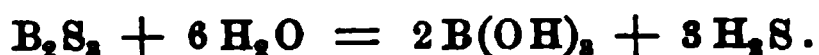
In reinem Zustande phosphorescirt der Borstickstoff beim Glühen an der Luft mit grünlichweißem Lichte. Im Sauerstoffgebläse verbrennt er rasch mit grünlicher Flamme zu Borsäure. Mit Flußsäure verbindet sich der Borstickstoff zu Ammoniumborfluorid:



### Bor mit Phosphor, Schwefel, Chlor, Brom, Jod, Fluor.

Der Phosphor bildet mit Bor eine Verbindung BP, dieser Borphosphor Borphosphor. läßt sich aber nicht wie der analog zusammengesetzte Borstickstoff durch direkte Vereinigung der beiden Elemente, sondern nur auf Umwegen (aus Borjodid oder Borbromid mit Phosphor oder Phosphorwasserstoff) erhalten.

Mit Schwefel verbindet sich das Bor zu einem dem Borsesquioxid analog Schwefelbor. zusammengesetzten Schwefelbor  $\text{B}_2\text{S}_3$ , indem es bei hoher Temperatur im Schwefeldampfe direkt mit rotem Lichte verbrennt. Auch durch Glühen von amorphem Bor im Schwefelwasserstoffstrome oder durch Erhitzen von Borsesquioxid mit Kohle im Schwefelkohlenstoffdampf wird Schwefelbor (Borsulfid, Borsesquisulfid) erhalten. Es bildet seidenglänzende, weiße Kryställchen, die in der Hitze im Schwefelwasserstoffstrome flüchtig sind. Mit Wasser zersetzt sich das Schwefelbor mit großer Heftigkeit:



Borchlorid  $\text{BCl}_3$  bildet sich durch direkte Vereinigung der Elemente, Borchlorid. durch Einwirkung von Chlorwasserstoffgas auf amorphes Bor und durch Einwirkung von Chlor auf ein glühendes Gemenge von Borsesquioxid mit Kohle. Man stellt es dar durch Überleiten von trockenem Chlorgas über das nach Seite 375 durch Glühen von Borax mit Magnesium erhaltene borhaltige Rohprodukt, welches bereits bei mäßiger Wärme mit dem Chlor reagirt:



Das Bortrichlorid wird in einer Kältemischung verdichtet; es siedet bereits bei +18° und hat bei +17° ein spezifisches Gewicht von 1,35. Entsprechend seinem Molekulargewicht  $\text{BCl}_3 = 116,36$  enthält es neben 90,66 Prozent Chlor nur 9,34 Prozent Bor; seine Dampfdichte beträgt 4,033 (berechnet 4,030). Das Borchlorid besitzt große Neigung, mit anderen Chloriden krystallisierte Doppelverbindungen zu bilden. Die Verbindung mit Nitrosylchlorid schmilzt bei 24°, diejenige mit Phosphoroxychlorid bei 73°.

Das Borbromid  $\text{BBr}_3$  siedet bei 91°, das Borjodid  $\text{BJ}_3$  ist fest und bildet große hygroskopische Krystalle.

Eine besondere Neigung besitzt das Bor zur Vereinigung mit Fluor. Borfluorid. Das Fluorbor oder Borfluorid  $\text{BF}_3$  bildet sich beim Erhitzen von Borsesquioxid mit Flußspat auf hohe Temperatur und ist noch leichter zu erhalten, wenn man das Borsesquioxid oder noch einfacher geschmolzenen Borax mit Flußspat und Schwefelsäure erwärmt. Borfluorid ist ein farbloses Gas, welches sich bei —110° erst unter starkem Drucke verdichtet, stechend riecht und an der Luft stark raucht, indem es durch die Feuchtigkeit der Luft zersetzt wird. Mit Flußsäure vereinigt es sich zu einer sehr starken

Borfluor-  
wasserstoff-  
säure.

Säure, der Borfluorwasserstoffsäure  $\text{HBF}_4$ , welche durch eine Reihe charakteristischer, schwer löslicher Salze ausgezeichnet ist. Die Neigung des Bors, unter Bindung von vier Atomen Fluor diese einbasische Säure zu bilden, ist so stark, daß beim Vermischen von sauren Alkalifluoriden mit den ebenfalls sauer reagirenden Borsäurelösungen eine alkalische Reaktion erhalten wird.

## Kohlenstoff.

*Synonyma:* *Carboneum* (lat.); *Carbone* (franz.); *Carbon* (engl.); *Углеродъ* (*uglerot*, russ.). — *Diamant:* *Adamas* (lat.); *Diamond* (engl.); *Алмазъ* (*almas*, russ.). — *Graphit:* *Plumbago* (lat.); *Blacklead* (engl.). — *Kohle:* *Carbo* (lat.); *Houille* (franz.); *Charcoal* (engl.); *Уголь* (*ugolj*, russ.).

Zeichen C; man unterscheidet mitunter Diamant, Graphit und amorphe Kohle als  $\alpha\text{C}$ ,  $\beta\text{C}$  und  $\gamma\text{C}$ . Atomgewicht C = 11,92. Specifisches Gewicht des Diamants 3,50 bis 3,55. Vierwertig.

Vor-  
kommen:  
Diamant.

Der Kohlenstoff ist ein in der Natur sehr verbreitetes Element. In reinem Zustande als Diamant findet er sich relativ selten, und zwar vorzugsweise in Brasilien (Provinz *Minas-Geraës*), in Ostindien, auf Borneo und im südlichen Afrika (am Kap). Er kommt theils eingewachsen im Konglomerat, im Itacolumit (einem quarzreichen Glimmerschiefer) und im Xanthophyllit (Ural) vor, theils lose im Alluvium, welches von der Zerstörung älterer Gebirgsmassen her stammt, und im Sande der Flüsse; der dunkle, wenig durchsichtige Diamant, der zu technischen Zwecken sehr begehrt ist, heißt Carbonado. Der Graphit findet sich unter dem Namen Wasserblei oder Reifsblei in abgerundeten Massen, in Gängen des Ur- und Übergangsgebirges, namentlich im Granit, Gneiß und Urkalk. Die wichtigeren Fundorte des Graphits sind Borrowdale in Schottland, Keswick in England (Cumberland), das südliche Sibirien, Insel Ceylon, Passau, Marbach, Montabaur und Yps.

Graphit.

Gebundener  
Kohlenstoff.

Im gebundenen Zustande findet sich der Kohlenstoff als Bestandteil aller sogenannten organischen, den Pflanzen- und Tierorganismus bildenden Verbindungen, ist also ebenso allgemein verbreitet, wie das Pflanzen- und Tierreich selbst. Ein Mensch von 70 kg Gewicht enthält nach Pettenkofer im Durchschnitt 12 kg Kohlenstoff (neben 44 kg Sauerstoff, 6 kg Wasserstoff und kleineren Mengen Stickstoff, Phosphor, Schwefel, Chlor, Brom, Jod, Fluor; ferner Calcium, Kalium, Natrium, Magnesium, Eisen).

Fossile  
Kohle.

Die fossilen Kohlen bilden eine eigene geognostische Formation der geschichteten Gesteine. Dieselbe ist über alle Teile der Erde, selbst über die kältesten Erdstriche verbreitet; mächtig tritt sie beispielsweise in China, in England, am Rhein, an der Ruhr, in Sachsen, Böhmen und Schlesien auf.



Kohle bildet sich ganz allgemein bei der Zersetzung organischer Substanzen, namentlich unter dem Einflusse wasserentziehender Mittel (Verkohlung). Braunkohle, Steinkohle und Anthracit sind Mineralien, die aus einem dem Verkohlungsprozesse in seiner Wirkung ähnlichen, aber zu seiner Vollendung Jahrtausende erfordernden Verwesungsprozesse organischer Körper entstanden sind. Die so gebildeten Kohlenlager können sich noch an primärer Lagerstätte befinden (Anthracit, Steinkohle); sie können aber auch fortgeschwemmt und an anderer Stelle schichtenförmig abgelagert sein, wie dies bei der Braunkohle der Fall zu sein pflegt. Der Kohlenstoffgehalt der fossilen Kohlen geht ihrem Alter parallel. Er beträgt bei der Braunkohle zwischen 60 bis 70, bei der Steinkohle zwischen 76 bis 90 und bei dem Anthracit 94 bis 98 Prozent.

Bildung:  
Kohle.

Amorpher Kohlenstoff entsteht beim Glühen organischer Substanzen (Holz, Knochen, Fleisch und Blut) unter Luftabschluss (Holzkohle, Knochenkohle, Tierkohle), sowie bei der unvollständigen Verbrennung von Kohlenwasserstoffen und ähnlichen kohlenstoffreichen Körpern (Kienruß, Lampenruß), auch bei der Verbrennung organischer Substanzen im Chlorgase (Seite 273 und 278).

Bei sehr hoher Temperatur scheidet sich der Kohlenstoff nicht amorph, sondern hexagonal krystallisirt als Graphit aus. So bildet sich z. B. Graphit beim Schmelzen des Eisens mit Kohle im Hochofenbetriebe (Hochofengraphit), wo er sich beim langsamen Erstarren des Gufseisens, zum Teil in großen Krystallen ausscheidet.

Graphit.

Diamant bildet sich, wenn sich Kohlenstoff unter sehr starkem Drucke bei mässiger Temperatur aus gasförmigen oder aus glühflüssigen Lösungen (geschmolzenes Eisen oder Silber) abscheidet.

Diamant.

Die gewöhnliche amorphe Kohle ist ein sehr unreiner Kohlenstoff; reinen amorphen Kohlenstoff erhält man am bequemsten durch Glühen von krystallisiertem Rohrzucker unter Luftabschluss oder durch Ausglühen von Lampenruß im Wasserstoffstrome, wobei die dem Lampenruß anhaftenden unverbrannten Kohlenwasserstoffe sich verflüchtigen oder zersetzen. Graphit wird in reinem Zustande gebildet, wenn Acetylen oder acetylenhaltige Gase glühende Röhren durchstreichen:

Reindarstellung.



sowie als Destillationsrückstand bei der Rektifikation hochsiedender Kohlenwasserstoffe aus eisernen Retorten mit direkter Feuerung. Man gewinnt daher reinen Graphit als Nebenprodukt bei der Leuchtgasfabrikation (Retortengraphit) und bei der Paraffin- und Solarölfabrikation. Diamant wird bis jetzt nicht künstlich dargestellt, da die Schwierigkeiten der Fabrikation zu erhebliche sind.

Die Fähigkeit, in verschiedenen allotropen Modifikationen aufzutreten, ist zwar den meisten Metalloiden eigen (vergl. z. B. S. 236 und 327), aber bei keinem anderen Elemente sind die physikalischen Unterschiede so groß, wie bei den verschiedenen Formen des Kohlenstoffs, der als Graphit oder als amorphe Kohle einen der weichsten, als Diamant den härtesten von allen Körpern darstellt.

Eigenschaften des Kohlenstoffs.

Gleichwohl haben diese Körper auch gemeinsame Eigenschaften: Alle drei Modifikationen sind vollkommen geruch- und geschmacklos, bei keiner Temperatur schmelzbar, wohl aber bei der Temperatur des elektrischen Ofens zu verflüchtigen. In allen gewöhn-



lichen Lösungsmitteln sind sie ganz unlöslich und bei Abschlufs der Luft in hohem Grade feuerbeständig. Bei Luftzutritt stark erhitzt, verbrennen sie dagegen zu Kohlendioxyd. Graphit und Diamant sind freilich viel weniger reaktionsfähig als die verschiedenen Arten organischer Kohle; sie verbrennen nur beim Glühen in reinem Sauerstoffgase (Fig. 170). Auch die Wärmeleitungsfähigkeit zeigt bei den verschiedenen Modifikationen des Kohlenstoffs graduelle Unterschiede, indem die organische Kohle der bei weitem schlechteste Wärmeleiter ist. Die schlechte Wärmeleitung der Holzkohle ist der Grund, warum man ein Stück Kohle, welches an einem Ende bis zum lebhaftesten Glühen erhitzt ist, am anderen Ende in der Hand halten kann, ohne irgend eine merkliche Wärmeempfindung zu verspüren.

Fig. 170.

Der Diamant bildet meist farblose und durchsichtige, wohl ausgebildete Krystalle, deren Grundform ein reguläres Oktaëder ist. Die gewöhnlichste Form ist aber eine abgeleitete, nämlich ein Triakisoktaëder. Die Krystalle des Diamants (Fig. 171 bis 175) sind vollkommen spaltbar in der Richtung der Kernflächen, besitzen einen sehr lebhaften Glanz und ein ungemein hohes Lichtbrechungsvermögen, daher das dem Diamant bekanntlich zukommende ausgezeichnete Farbenspiel. Der Diamant kommt zuweilen auch in gefärbten Krystallen vor, deren Farbe vom Gelben bis ins Dunkelbraune

*Analysen von Diamant und Graphit nach Dumas und Stas.*

Diamant.

ziehen kann. Auch blaue, grüne und rosenrote Diamanten werden, obgleich sehr selten, gefunden. Diese verschiedenen Färbungen scheinen von sehr geringen Mengen färbender Verunreinigungen herzurühren; pulverisirter Diamant (Demantbord) sieht dunkelgrau, in sehr feinem Zustande beinahe schwarz aus. Eine Eigentümlichkeit der Diamantkrystalle ist es ferner, daß die Flächen derselben nicht eben, sondern meist etwas konvex sind, wodurch natürlich die Kanten gleichfalls gekrümmt erscheinen. Die

Fig. 171.

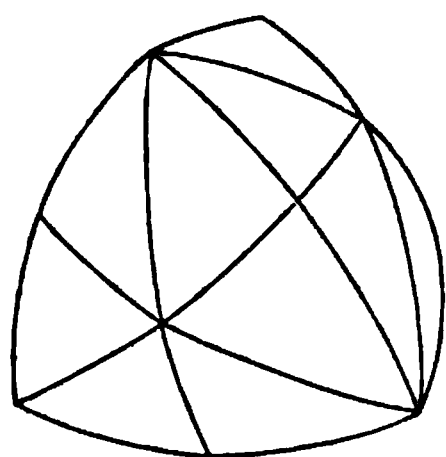


Fig. 172.

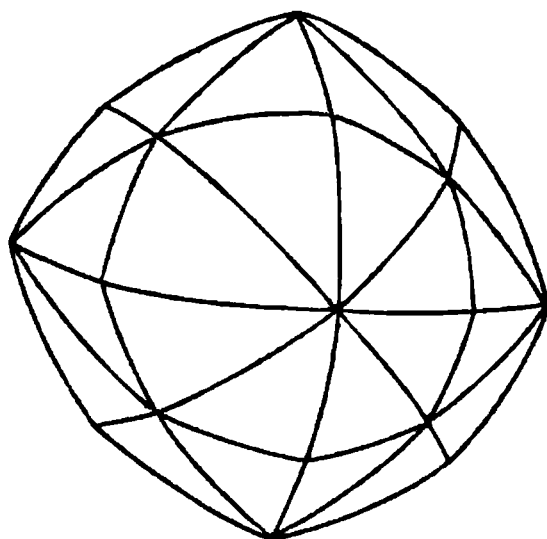


Fig. 173.

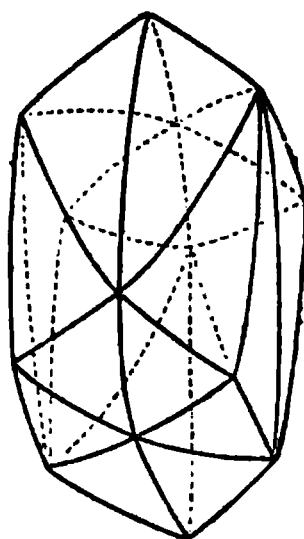


Fig. 174.

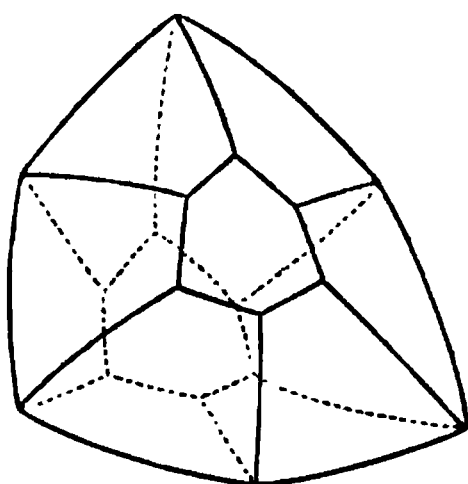
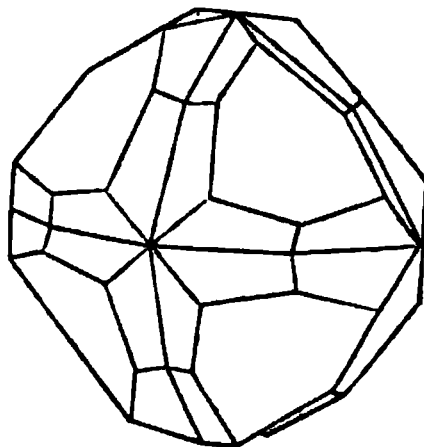


Fig. 175.

*Natürliche Diamantkrystalle.*

Diamanten, so wie sie in der Natur gefunden werden, sind meist rau und wenig ansehnlich, und es kommt ihr charakteristischer Glanz und ihr „Wasser“, d. h. ihr Farbenspiel, gewöhnlich erst nach der Operation des Schleifens zur vollen Anschauung. Der Diamant ist nächst dem kristallisirten Bor von allen Körpern der härteste (daher der Name Adamas oder der Unbezwingliche) und ritzt daher mit Ausnahme des Bors alle übrigen, so namentlich auch die Silikate, z. B. Glas; aus diesem Grunde wird er zum Schneiden des Glases benutzt. Bor dagegen greift beim Reiben den Diamant selbst an. Da der Diamant in der Härte von keinem anderen Körper (mit Ausnahme vielleicht des Bors und des Siliciumcarbids) übertroffen wird, so wird er am besten durch sein eigenes Pulver: den Demantbord, geschliffen. Er ist Nichtleiter der Elektrizität und wird beim Reiben elektrisch. Beim Erhitzen auf sehr hohe Temperatur unter Abschlufs der Luft verwandelt er sich etwa beim Schmelzpunkt des Stabeisens in Graphit, ebenso im elektrischen Flammen-

Der Diamant ist nächst dem Bor der härteste aller Körper.

bogen. Im Sauerstoffgase verbrennt der Diamant mit grossem Glanze zu Kohlendioxyd (S. 452).

Graphit.

Der Graphit krystallisirt in Tafeln und Blättchen, welche dem hexagonalen Systeme angehören, oder er bildet derbe, blätterig schuppige Massen, bisweilen von faseriger Textur. Er besitzt eine grauschwarze Farbe, metallischen Glanz, ist vollkommen undurchsichtig, färbt grau ab (daher seine Anwendung zu Bleistiften), und ist sehr weich. Sein spezifisches Gewicht beträgt nur 1,8 bis 2,3; der leichteste und reinste Graphit ist also nur etwa halb so schwer als Diamant (S. 382). Der Graphit leitet den elektrischen Strom ziemlich gut (Leitvermögen des reinen Ceylongraphits 0,07, dasjenige unreinen Graphits nicht selten 20mal geringer). Auch das Wärmeleitungsvermögen, welches stets dem elektrischen Leitvermögen annähernd proportional ist, ist beim Graphit erheblich gröfser als beim Diamant. Die genannten Daten beziehen sich übrigens auf Graphitsorten, welche noch sehr unrein sind; alle natürlich vorkommenden Graphite enthalten Asche, welche 5 bis 15 Proz. und noch mehr ausmacht und Kieselsäure, Thonerde, Eisen, Kalk und Magnesia enthält.

Chemisches  
Verhalten  
des Gra-  
phits.

Luzi hat gefunden, dafs der natürliche Graphit in zwei wesentlich verschiedenen Modifikationen vorkommt. Befeuchtet man nämlich z. B. den Graphit von Ticonderoga (Staat New-York) mit rauchender Salpetersäure und erhitzt auf dem Platinblech zur Rotglut, so bläht sich der Graphit mächtig auf und bildet grofse wurmartige Gebilde, während andere Graphitsorten, z. B. der Graphit von Sibirien, einer zweiten Gruppe angehören, die diese Aufblähungsreaktion nicht liefert. Bei der Oxydation geht der Graphit, und zwar am leichtesten der sehr fein verteilte Graphit, welcher beim Glühen der Gruppe I natürlicher Graphite nach Befeuchten mit Salpetersäure in Form wurmartig aufgeblähter Massen hinterbleibt, in Graphitsäure über, welche gelbe glänzende Kryställchen bildet, die etwa 56 Prozent Kohlenstoff, 42 Prozent Sauerstoff und 1,8 Prozent Wasserstoff enthalten.

Darstellung  
der Gra-  
phitsäure.

Fein verteilter Graphit, z. B. durch Glühen von mit rauchender Salpetersäure befeuchtetem Ceylongraphit hergestellt, wird nach Luzi mit dem dreifachen Gewicht chlorsauren Kaliums gemengt und unter Abkühlung vorsichtig mit ganz konzentrierter rauchender Salpetersäure versetzt. Die Mischung wird dann noch einen Tag lang auf dem Wasserbade bei etwa 80° erhalten. Dann versetzt man mit Wasser, wäscht aus, trocknet und wiederholt die Einwirkung des Chlorats und der Salpetersäure, bis aller Graphit in gelbe Graphitsäure umgewandelt ist, was sehr viel rascher von statten geht, wenn man die Oxydation durch die Einwirkung des Sonnenlichtes unterstützt (vergl. auch Staudenmaier, Ber. 1899, 32, 1394).

Die Graphitsäure geht bei weiterer Oxydation in Mellithsäure  $C_6(COOH)_6$  über.

Organische  
Kohle.

Alle sogenannten organischen Stoffe, d. h. die den Pflanzen- und Tierorganismus vorzugsweise zusammensetzenden Materien, enthalten Kohlenstoff. Werden derartige organische Stoffe stark erhitzt, so

werden sie zerstört, indem ihre Elemente mit dem Sauerstoff der atmosphärischen Luft und unter sich mannigfache flüchtige Verbindungen eingehen, die bei der angewandten Hitze entweichen. Bei ungehindertem Zutritte der Luft wird auch der Kohlenstoff zu Kohlendioxyd oxydirt und entweicht als solches; bei unvollständigem Zutritte der Luft aber bleibt seiner Schwerverbrennlichkeit wegen der größte Teil des Kohlenstoffs als Kohle zurück. Diese Kohle ist ein Gemenge von Kohlenstoff mit gewissen Kohlenwasserstoffverbindungen und den anorganischen Verbindungen, die die Asche organischer Körper bilden.

Der von diesen Verunreinigungen befreite oder aus aschenfreien organischen Körpern (z. B. aus Zucker, Teer, Fetten und Ölen) künstlich dargestellte Kohlenstoff ist entweder ein mattes, schwarzes Pulver (Ruß), oder er bildet schwarze bis graue, mehr oder weniger glänzende, kompakte oder poröse Massen, welche vollkommen amorph und undurchsichtig sind und ein sehr verschiedenes Volumgewicht besitzen.

Künstlich  
dargestell-  
ter reiner  
Kohlenstoff.

Die gewöhnlicheren Arten der organischen Kohle, wie sie durch Glühen organischer Stoffe gebildet werden, sind: die Holzkohle, die Tierkohle (Beinschwarz), die Torfkohle und der Koks.

Verschie-  
dene Arten  
der organi-  
schen Kohle.

Das äußere Ansehen dieser verschiedenen Kohlearten ist sehr verschieden und im wesentlichen von dem Aggregatzustande und der Struktur der Stoffe abhängig, woraus sie entstanden. So zeigt die gewöhnliche Holzkohle noch genau die Struktur des Holzes, und es lassen sich darin die Jahresringe, der faserige Bau des Holzes noch unterscheiden. Die gewöhnliche Holzkohle enthält außer Kohlenstoff etwa 1 Prozent Wasserstoff und zwischen 1 bis 4 Prozent Asche. Sie wird im Großen durch die Verkohlung des Holzes, die Torfkohle in ähnlicher Weise aus dem Torf, gewonnen. Die Tierkohle wird durch Glühen von Knochen (Beinschwarz), Blut oder andern tierischen Substanzen unter Luftabschluß erhalten. Sie zeigt meist ein geschmolzenes Ansehen, ist glänzend und schwerer verbrennlich als Holzkohle. Beinschwarz ist ein Gemenge von Kohlenstoff und Knochenerde (Calciumphosphat); alle Tierkohle enthält außerdem noch Stickstoff in sehr fester Bindung.

Holzkohle.

Tierkohle.

Der Tierkohle und auch der Holzkohle kommen vermöge ihrer porösen Beschaffenheit einige Eigenschaften zu, welche wir bei den übrigen Modifikationen des Kohlenstoffs vermissen. So zeigt solche Kohle ein bemerkenswertes Absorptionsvermögen für Gase: ein Volumen davon vermag 35 bis 90 Volumina Gas zu verschlucken. In ähnlicher Weise und meist wohl gerade infolge ihrer gasabsorbirenden Eigenschaft, absorbiert sie Riechstoffe und Wasserdampf und dabei tritt eine so bedeutende Temperaturerhöhung auf, daß größere Massen fein verteilten Kohlenpulvers sich von selbst entzünden können. Nicht allein Gase und Riechstoffe absorbiert die Kohle, sondern sie wirkt auch fäulniswidrig in einer bisher noch nicht genügend erklärten Weise; hierauf beruht ihre Anwendung als Konservierungsmittel für Fleisch, sowie zur Reinigung des Wassers (Kohlefilter). Auf See-reisen nehmen die Schiffer das Trinkwasser gerne in Holztonnen mit, welche inwendig verkohlt sind; früher wurden auch, vor der Entwicklung der modernen Antisepsis, Kohlenkissen als Heilmittel bei fauligen Wunden und Geschwüren angewandt.

Verhalten  
der Pflan-  
zen- und  
Tierkohle

gegen Gase,

gegen  
Riech- und  
Fäulnis-  
stoffe,

Die poröse Kohle zeigt ferner die Eigenschaft, aus Lösungen verschiedener Stoffe diese ihren Lösungsmitteln mehr oder weniger vollständig zu entziehen und auf sich zu fixiren. Zu diesen Stoffen gehören namentlich

gegen Farbstoffe, Bitterstoffe und andere organische Materien, sowie gegen Metalloxyde.

Farbstoffe, Alkaloide, Bitterstoffe, Metalloxyde und -chloride (Oechsner de Coninck). Ihrer Eigenschaft halber, gefärbten Auflösungen die Farbstoffe zu entziehen, wird die Tierkohle, welcher diese Eigenschaft in höherem Grade zukommt als der Holzkohle, als Entfärbungsmittel, im Großen vorzugsweise bei der Zuckerraffination, angewendet. Von der Eigenschaft der Kohle, gewisse Stoffe ihren Lösungen zu entziehen, macht man ferner Anwendung zum sogenannten Entfuseln des Weingeistes, bei dem chemischen Nachweise des in Lösungen enthaltenen Strychnins u. dgl. m.

So vorzügliche Dienste eine poröse Kohle zum Entfärben und Desodoriren auch im Laboratorium leistet, so sind doch mit ihrer technischen Anwendung beträchtliche Materialverluste verbunden. Man ist daher sowohl bei der Spiritus- als bei der Zuckerraffination gegenwärtig auf das eifrigste bestrebt, die Kohlereinigung für den Großbetrieb entbehrlich zu machen. In der Spiritusindustrie ist dies bereits gelungen und hat zu einer Verbesserung des Rendements geführt. Um so wichtiger erscheint es nun, den zu Trinkzwecken bestimmten raffinierten Weingeist vor dem Gebrauche noch energisch in verdünntem Zustande (30 bis 50 Prozent) zu kohlen. In Rußland geschieht dies allgemein, aber in Deutschland leider noch nicht, obwohl es das einzige bekannte Mittel zur absoluten Entfuselung darstellt.

Koks.

Die fossilen Kohlen haben die Eigenschaft, beim Glühen unter Luftabschluß viel brennbares Gas zu entwickeln (Leuchtgas); der dabei zurückbleibende Koks giebt als ein feuerbeständiger Körper einen höheren pyrometrischen Effekt bei der Verbrennung und ist daher für den Hochofenbetrieb unentbehrlich geworden, seitdem die Holzkohle für diese Betriebe längst nicht mehr ausreicht. Anfangs nur als Nebenprodukt der Leuchtgasbereitung gewonnen, wird daher namentlich Steinkohlenkoks gegenwärtig in großen Kokereien durch Erhitzen der Kohlen unter Luftabschluß als Hauptprodukt dargestellt. Entsprechend seiner hohen Bildungstemperatur zeigt der Koks ein gesintertes Gefüge und ist ein ziemlich guter Wärme- und Elektrizitätsleiter, ähnlich dem Graphit.

Ruß.

Ruß (Kienruß, Lampenruß) ist mehr oder weniger reiner Kohlenstoff, wie er aus Verbindungen des Kohlenstoffs mit dem Wasserstoff (sogenannten Kohlenwasserstoffen) abgeschieden wird, wenn man ihnen den Wasserstoff entzieht. Hierbei scheidet sich der Kohlenstoff in Gestalt von zarten Flocken, welche eben der Ruß sind, ab. Die gewöhnlichste Methode, derartigen Kohlenwasserstoffen den Wasserstoff zu entziehen, besteht in einer Verbrennung bei gehindertem Luftzutritt und möglichst niedriger Temperatur, wobei vorzugsweise der Wasserstoff, als der leichter verbrennliche Anteil, verbrennt, der Kohlenstoff aber abgeschieden wird. Die chinesische Tusche enthält als Hauptbestandteil einen sehr feinen Lampenruß. Acetylschwarz ist eine sehr zarte Form amorpher Kohle, hergestellt durch Zersetzung komprimierten Acetylgases unter Luftabschluß (S. 414).

Die Kohle gehört zu den unveränderlichsten Substanzen, die wir kennen. Sie kann z. B. Jahrhunderte im Erdboden verweilen, ohne sich bemerklich zu verändern. Aus diesem Grunde pflegt man Pfähle, welche in die Erde gerammt werden sollen, an dem Ende, welches in die Erde kommt, oberflächlich zu verkohlen.

Die organische Kohle ist in höhe-

Wenn Kohle mit Metalloxyden gemengt einer starken Hitze ausgesetzt wird, so werden die Oxyde zu Metallen reduziert, während



gleichzeitig Kohlenoxyd oder Kohlendioxyd gebildet wird. Auch auf die Oxyde nichtmetallischer Elemente wirkt der Kohlenstoff bei höherer Temperatur reduzierend; so wird die Schwefelsäure z. B. beim Erhitzen mit Kohle zu Schwefeldioxyd und bei höherer Temperatur zu Schwefel, die Phosphorsäure zu Phosphor reduziert.

rer Tempe-  
ratur ein  
kräftiges  
Reduktions-  
mittel.

Je nach den verschiedenen Eigenschaften, welche der Kohlenstoff in seinen drei allotropen Formen besitzt, ist auch seine Verwendung eine wesentlich verschiedene. Der Diamant dient in erster Linie in geschliffenem Zustande als Schmuckstein. Man spaltet den Rohdiamant mittels eines Stahlmeißels in den nach den krystallographischen Gesetzen vorhandenen Spaltbarkeitsrichtungen des Krystalles und schleift ihn dann mit Diamantpulver und Olivenöl auf einer Stahlscheibe als „Brillant“ oder als „Rosette“ (flache Pyramiden mit 24 dreiseitigen Facetten). Der Preis der Brillanten ist wesentlich von der Gröfse abhängig; die kleinen Rosetten, welche beim Schneiden der Brillanten als minderwertige Spaltstücke abfallen, werden, wenn sie 0,2 mg wiegen, etwa mit 40 Pfennig bezahlt. Wegen seiner hervorragenden Härte findet aber der Diamant auch eine vielseitige technische Verwendung. Die Bohrkronen der Bohrmaschinen für Bergwerke und Tunnelbauten werden, falls sie hartes Gestein durchschneiden müssen, mit spitzen Spaltstücken von Diamanten besetzt, wobei man natürlich der Wohlfeilheit halber unreine Steine (Carbonado) bevorzugt. Auch zum Glasritzen (Schreibdiamanten) und Glasschneiden, sowie als Zapfenlager für Uhren und andere Präzisionsinstrumente dienen kleine Diamanten. Diamantstaub findet zum Schleifen von Edelsteinen Verwendung. Graphit dient zur Herstellung von Bleistiften (daher der vom griechischen *γράφω*, ich schreibe, abgeleitete Name); ferner macht man von der Unschmelzbarkeit des Graphits Gebrauch, indem man unter Zusatz von etwas feuerfestem Thon daraus Schmelztiegel und andere feuerfeste Geräte herstellt, welche namentlich seit der Einführung des elektrischen Ofens, dessen Hitzegraden nur wenige Gefäßmaterialien widerstehen, eine große Bedeutung erlangt haben. Endlich benutzt man die Leitfähigkeit des Graphits in der Galvanoplastik, sowie für elektrisches Licht und für den elektrischen Ofen. Für letztere Zwecke genügt aber vollständig eine harte, glänzende, aschenfreie, graphitartige Kohle, die gepulvert und dann mit Hülfe eines Bindemittels zu Kohlenstäben geformt wird. Als Heizmaterial, in Mischung mit Sauerstoff, findet Graphitstaub eine beschränkte Anwendung zur Erzeugung hoher Temperaturen.

Verwen-  
dungen des  
Kohlen-  
stoffs.

Bearbeitung  
der Dia-  
manten.

Anwen-  
dungen des  
Graphits.

Die Kohle dient als das vornehmlichste Heizmaterial und Reduktionsmaterial bei allen hüttenmännischen Prozessen, ferner als Ausgangsmaterial für die Darstellung zahlreicher Kohlenstoffverbindungen. Die in den Flözen der Steinkohlen- und Braunkohlenformation aufgespeicherte fossile Kohle ist die wichtigste Quelle für chemische und elektrische Energie, welche wir besitzen, und bildet somit die Grundlage für die Entwicklung unserer gesamten Industrie. Das Vor-

Technische  
Bedeutung  
der Kohle.



handensein von Kohlen ist daher eine der wesentlichsten Bedingungen für die Entwicklung der Technik; erst ganz neuerdings ist es in etwas größerem Umfange gelungen, sich an einzelnen Stellen von dem Kohlenbedarf unabhängiger zu machen, indem man, namentlich mit Hülfe elektrischer Übertragung, größere Wasserkräfte als Energiequelle für die Industrie und für das Verkehrswesen erschlossen hat.

Thermochemische Konstanten des Kohlenstoffs.

Die Wärme, welche beim vollständigen Verbrennen von 1 kg Kohle entsteht, reicht aus, um etwa 100 kg Eis zu schmelzen oder um 80 Liter eiskaltes Wasser zum Sieden zu erhitzen; die Verbrennungswärme von 1 g Kohlenstoff beträgt nämlich 8080 kleine Kalorien, d. h. sie reicht aus, um 8080 g Wasser von 0° auf 1° zu erwärmen. Bei allen Brennmaterialien ist die Verbrennungswärme (S. 437) die wichtigste Konstante; sie nähert sich im allgemeinen um so mehr dem genannten hohen Werte, je höher der Kohlenstoffgehalt des betreffenden Brennmaterials ist. Für reinen Kohlenstoff ist die Verbrennungswärme immer dieselbe; nur beim krystallisirten Kohlenstoff (Graphit oder Diamant) um einige 30 Calorien geringer, als beim amorphen Kohlenstoff. Von den äußeren Bedingungen wesentlich abhängig ist dagegen die Verbrennungstemperatur, welche im reinen Sauerstoffgase sehr hohe Werte erreicht, in freier Luft aber kaum 1700° beträgt.

Specifische Wärme des Kohlenstoffs.

Die specifische Wärme aller drei Formen des Kohlenstoffs ist eine sehr geringe, was auf ein hohes Molekulargewicht hindeutet. Für ein solches sprechen auch die Ergebnisse der Oxydation des Graphits und der amorphen Kohle, welche zu hochmolekularen Verbindungen des Kohlenstoffs mit Wasserstoff und Sauerstoff führen. Einen bestimmten Schluß über die Molekulargröße kann man aber aus der specifischen Wärme selbst bei dem Diamanten, welcher bei seiner eminenten Krystallisationsfähigkeit zweifellos als ein ganz einheitlicher Körper angesehen werden muß, nicht ziehen, wie aus folgender Tabelle hervorgeht.

*Zunahme der specifischen Wärme des Diamanten mit steigender Temperatur.*

Temperatur	Specifische Wärme	Temperatur	Specifische Wärme
— 50,5	0,064	+ 140,0	0,222
— 10,6	0,096	+ 206,1	0,273
+ 10,7	0,113	+ 247,0	0,303
+ 33,4	0,132	+ 606,7	0,441
+ 58,8	0,153	+ 806,5	0,449
+ 85,5	0,177	+ 985,0	0,459

Die specifische Wärme des Diamanten nimmt also mit der Temperatur zu, und zwar so bedeutend, wie bei keiner andern Substanz; die Werte bei 0°, bei 100° und bei 200° verhalten sich nahezu wie

1:2:3. Wahrscheinlich besitzt also der Diamant ein hohes Molekulargewicht, aber die Atome sind im Molekül des Diamanten lange nicht so fest gebunden, wie z. B. die beiden Atome in den Molekülen der Hauptgase Wasserstoff, Sauerstoff oder Stickstoff. Sie bewegen sich vielmehr in hoher Temperatur nahezu ebenso frei, wie dies die Atome der Metalle bereits bei niedrigerer Temperatur thun. Der Graphit, der sich im Aussehen und in der Leitfähigkeit etwas den Metallen nähert, besitzt auch bereits bei niedrigerer Temperatur eine erheblich höhere spezifische Wärme als der Diamant (etwa 0,2).

Schon im Altertume scheint die außerordentlich geringe spezifische Wärme des Diamanten bemerkt worden zu sein; wenigstens berichtet Plinius (freilich in schiefer Auffassung der thatsächlichen Verhältnisse), daß sich der Diamant überhaupt nicht erhitzen lasse. 1694 wies die Florentiner Akademie *Della Crusca*, etwa gleichzeitig auch Avarami und Targioni in Toscana nach, daß der Diamant in dem Brennpunkte einer großen Linse vollständig verschwindet, indem er unter der Wirkung der konzentrierten Sonnenstrahlen verbrennt. Baumé, Brisson, Cadet, Lavoisier und Macquer stellten 1773 durch gemeinschaftliche Versuche fest, daß bei der Verbrennung des Diamanten Kohlendioxyd entsteht, und Tennant (1796) fand, daß der Diamant ebenso viel Kohlensäure liefert, wie das gleiche Gewicht Kohle. Von dem ebenfalls bereits im Altertume bekannten Graphit, der schon im 16. Jahrhundert zu Bleistiften verarbeitet wurde, zeigte Scheele 1779, daß er „eine Art mineralischer Kohle“ sei, da er beim Erhitzen mit Salpetersäure schließlich in Kohlensäure übergeht.

Geschichtliches.

Die Fabrikation der Holzkohle in Meilern ist sehr alten Datums, aber erst mit der Entwicklung der Leuchtgasindustrie seit Anfang dieses Jahrhunderts gewinnt man Steinkohlenkoks und Holzkohle, auch Torfkohle in Retorten. Der Braunkohlenkoks (Schweelkoks, Grudekoks) ist im wesentlichen nur Nebenprodukt der Paraffinerzeugung. Der Steinkohlenkoks dagegen wird in neuerer Zeit in immer steigendem Maße in eigenen Koksöfen als Hauptprodukt gewonnen; die deutsche Produktion (namentlich im Ruhrgebiet, im Saarbezirk und in Oberschlesien) beträgt gegen 10 Millionen Tonnen.

Diamant findet sich nur in verhältnismäßig sehr geringen Mengen vor; zuerst kam er von Ostindien nach Europa, aber die reichsten indischen Gruben (Purteal) sind jetzt erschöpft. 1727 wurden die Diamantfelder von Minas Geraes in Brasilien eröffnet, welche im ganzen über 2000 kg Diamanten ergeben haben. Die einzelnen Krystalle oder Krystallfragmente sind meist außerordentlich klein; nur in seltenen Ausnahmefällen sind Diamanten gefunden worden, welche 20 bis 50 g, ja selbst bis gegen 100 g wogen. Durch das Zuschneiden wird das Gewicht solcher großen Diamanten meist sehr erheblich reduziert. Künstliche Diamanten stellten zuerst Hannay und Hogarth im Jahre 1880 her, eine Fabrikation von künstlichen Diamanten findet auch seit den weiteren Arbeiten von Moissan über die Krystallisation des Kohlenstoffs noch nicht statt, obwohl die außerordentliche Preissteigerung der Diamanten während des südafrikanischen Krieges 1899 bis 1900 wohl dazu ermutigen könnte.

Statistisches.

Die Graphitindustrie hat seit 1827 durch die Erschließung des Ceylgraphits, seit 1847 durch die Entdeckung der reichen ostsibirischen Graphitlager im Felsengebirge Batugol (westlich von Irkutsk) einen erheblichen Aufschwung genommen.

Die Steinkohlenproduktion der ganzen Erde belief sich im Jahre 1898 auf 600 Millionen Tonnen, woran allein England mit 220 Millionen Tonnen

beteiligt war. In Schlesien wurden im Jahre 1799 nur 788 000 Tonnen Kohle gefördert, im Jahre 1899 dagegen allein im oberschlesischen Reviere gegen 21 Millionen Tonnen.

Kohle als  
Sprengstoff.

Die Verbrennung des Kohlenstoffs erfolgt explosionsartig, wenn fein verteilter Kohle der nötige Sauerstoff in genügender Menge dargeboten wird (Kohlenstaubexplosionen). Im Kohlenbergwerke Penzberg (Bayern), sowie im Simplontunnel, sprengt man bereits mit Holzkohlenpulver, welches mit Watte zu einer Patrone geformt, kurz vor dem Gebrauche mit aus flüssiger Luft (S. 227) gewonnenem flüssigen Sauerstoff getränkt und durch Knallquecksilber zur Explosion gebracht wird.

### Kohlendioxyd, CO<sub>2</sub>.

*Synonyma: Spiritus letalis (Plinius), Gas sylvestre, Spiritus mineralis, Acidum carbonicum (lat.); fixe Luft, Luftsäure, Kohlensäure, Kohlensäureanhydrid; Acide carbonique (franz.); Carbonic acid (engl.); Углекислота (uglekislota, russ.).*

Molekulargewicht CO<sub>2</sub> = 43,68. Spezifisches Gewicht (Wasserstoff = 1) 21,98 (aus dem Molekulargewichte würde sich 21,84 berechnen, wenn das Kohlendioxyd dem Gesetz von Boyle folgte). Dichte (Luft = 1) 1,529 (berechnet 1,513). Schmelzpunkt — 57°, Siedepunkt — 78°, kritischer Punkt + 31°. Prozentische Zusammensetzung: 72,71 Prozent Sauerstoff, 27,29 Prozent Kohlenstoff. Zusammensetzung nach dem Volumen: 100 ccm wiegen 0,1971 g und enthalten 100,7 ccm Sauerstoffgas neben 0,0538 g Kohlenstoff.

Vor-  
kommen.

Als Gas im freien Zustande findet sich das Kohlendioxyd in der atmosphärischen Luft in kleiner Menge (S. 221), in größerer Menge in der Ausatemungsluft (zu etwa 4 bis 5 Prozent), ebenso als Bestandteil der gasförmigen Hauttranspiration. In geschlossenen Räumen, wo viele Menschen geatmet haben, oder wo Verbrennungs- oder Gärungsprozesse stattfinden, in Theatern, großen Versammlungssälen, in Kohlengruben, Schächten, Gärungskellern sammelt sie sich zuweilen in solcher Menge an, daß nachteilige Wirkungen auf den Organismus stattfinden, das Atmen erschwert wird und selbst Erstickungs- und Betäubungszufälle eintreten können. Große Quantitäten Kohlendioxyd, durch vulkanische Thätigkeit im Erdinnern gebildet, entströmen an gewissen Stellen durch Ritzen und Spalten dem Erdboden, so bei Trier, Brohl und andern Punkten der Rheingegend (bei Brohl entströmen der Erde dem Gewichte nach in 24 Stunden etwa 300 kg Kohlensäure), bei Eger, Pyrmont (Dunsthöhle), bei Neapel (*Grotta canina*, Hundsgrotte) und an mehreren andern Orten in der Nähe des Vesuvs; ja sie wird in allen Kellern Neapels in reichlicher Menge angetroffen, und in länger verschlossen gewesen ist sie so mächtig, daß hineintretende Personen nicht selten betäubt niederstürzen. In Italien nennt man die Stellen, wo sie dem Erdboden entströmt, Mofetten. Bei der Dunsthöhle in Pyrmont und der Hundsgrotte in Neapel zeigt sich die eigentümliche Erscheinung, daß Menschen

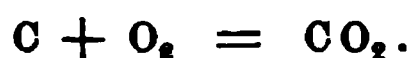
Kohlen-  
säureexha-  
lationen.

Dunsthöhle,  
Hunds-  
grotte, Mo-  
fetten.

darin ohne sonderliche Beschwerde umhergehen können, während ein Hund oder eine Katze darin sehr bald an Erstickung zu Grunde gehen. Der Grund dieser Erscheinung liegt in dem bedeutenden Volumgewichte und dem geringen Diffusionsvermögen des Kohlendioxydgases; infolgedessen sammelt es sich vorzugsweise am Boden der Höhle an und bildet dort eine unsichtbare, nur bis zu einer gewissen Höhe hinaufreichende Schicht; kleinere Tiere geraten daher mit ihrem Kopfe in den Bereich dieser Schicht und ersticken darin. Auch von den noch thätigen Vulkanen wird Kohlensäure in ungeheurer Menge ausgestoßen, so namentlich von den südamerikanischen. Wo das Kohlendioxyd im Innern der Erde und unter hohem Drucke mit Wasser in Berührung kommt, wird es von diesem oft in beträchtlichen Gewichtsmengen absorbiert, und solches Wasser bildet dann, an irgend einer Stelle zu Tage tretend, jene Art von Mineralquellen, welche Sauerlinge oder Sauerbrunnen, bei einem Gehalte von Eisendikarbonat aber Eisensäuerlinge oder Stahlquellen genannt werden. Der Kohlensäuregehalt dieser Sauerlinge ist verschieden und abhängig: 1. von der Temperatur der Quellen, 2. von der Wassertiefe des Quellenschachtes, und 3. von der Meereshöhe der Quellen. Zu den bekanntesten derartigen Sauerlingen gehört jener von Selters. Geringe Mengen von Kohlensäure enthält ferner alles Brunnen- und Quellwasser. In Verbindung mit Metallen in der Form kohlensaurer Salze ist die Kohlensäure ebenfalls außerordentlich verbreitet, hauptsächlich mit Calcium verbunden, als Kalkstein, Marmor, Kreide, Dolomit ganze Gebirgsszüge bildend; auch im Tierreiche findet sich kohlensaures Calcium häufig; so bestehen die Austernschalen, die Eierschalen, die Muscheln, die Perlen zum größten Teile aus Calciumkarbonat.

Sauerlinge  
und Stahl-  
quellen.

Das Kohlendioxyd bildet sich bei der vollständigen Oxydation oder Verbrennung des Kohlenstoffs, sowie aller kohlenstoffhaltigen Substanzen:



Bildung.

Sie entsteht daher als Nebenprodukt bei allen Hüttenprozessen, bei denen Metalloxyde durch Kohle reduziert werden. Ferner sind alle Fäulnis- und Verwesungsvorgänge, sowie die meisten Gärungserscheinungen mit der Entwicklung von Kohlensäure verbunden; besonders große Mengen von Kohlendioxyd entstehen bei der Gärung zuckerhaltiger Lösungen, also bei der Bier-, Wein- und Spiritusfabrikation. Endlich bildet sich Kohlendioxyd bei der Zersetzung der Karbonate aller Metalle, welche bereits durch einfaches Erhitzen bewirkt werden kann:



Nur die Karbonate der Alkalimetalle machen eine Ausnahme; ihre normalen Karbonate sind glühbeständig. Dagegen liefern die Alkalidikarbonate beim Erhitzen Kohlendioxyd neben Wasser:



Kohlendioxyd entsteht daher in großen Massen als Nebenprodukt bei der Kalkbrennerei (vgl. bei Calcium) und bei der in der Ammoniaksodafabrikation üblichen Kalcination des Natriumdikarbonats.

**Darstellung.** Zur Darstellung des Kohlendioxyds im Kleinen bedient man sich häufig der Umsetzung des Marmors mit Salzsäure:



oder, wenn es sich um Darstellung eines absolut reinen Gases handelt, so zersetzt man Soda mit verdünnter Schwefelsäure:



statt der Soda verwendet man wohl auch Stücke eines geschmolzenen Gemenges von Kalium- und Natriumkarbonat, und erzielt so am leichtesten ein ganz luftfreies Kohlendioxyd. In der Technik scheidet man das den natürlichen Quellen entströmende oder das in den genannten Betrieben als Nebenprodukt gewonnene Kohlendioxyd durch Verflüssigung von den beigemengten andern Gasen und bringt es im flüssigen Zustande in den Handel. Ist das Kohlendioxyd sehr unrein (Kalkofengase, Rauchgase), so läßt man es durch Alkalikarbonat absorbieren und verflüssigt das beim Erhitzen des so gewonnenen Dikarbonats entweichende Gas (Ozonnf, Raydt).

**Physikalische Eigenschaften.**

**Verdichtung des Kohlensäuregases.**

Kohlendioxyd ist farblos und unter gewöhnlichen Temperatur- und Druckverhältnissen gasförmig, von prickelndem Geruch und säuerlichem Geschmack; es ist um die Hälfte schwerer als atmosphärische Luft. Bei einer Temperatur von 0° und einem Drucke von 36 Atmosphären verdichtet es sich zu einer Flüssigkeit. Bei einer Temperatur von — 10° erfolgt diese Verdichtung schon bei einem Drucke von 27, und bei einer Temperatur von — 30° bei einem solchen von 18 Atmosphären. Dagegen erfolgt bei + 30° die Verdichtung erst unter einem Drucke von 73 Atmosphären. Für die Temperaturen + 10°, 20°, 31°, 40°, 50°, ergibt sich das Verhalten der Kohlensäure beim Komprimieren aus den in Figur 176 gezeichneten Kurven: soweit diese Temperaturen unterhalb der kritischen (S. 24) liegen, streben die Kurven mit Erreichung eines bestimmten Druckes plötzlich der Linie zu, welche dem specifischen Gewichte von etwa 1,0, also dem Flüssigkeitszustande entspricht.

**Eigenschaften des flüssigen Kohlendioxyds.**

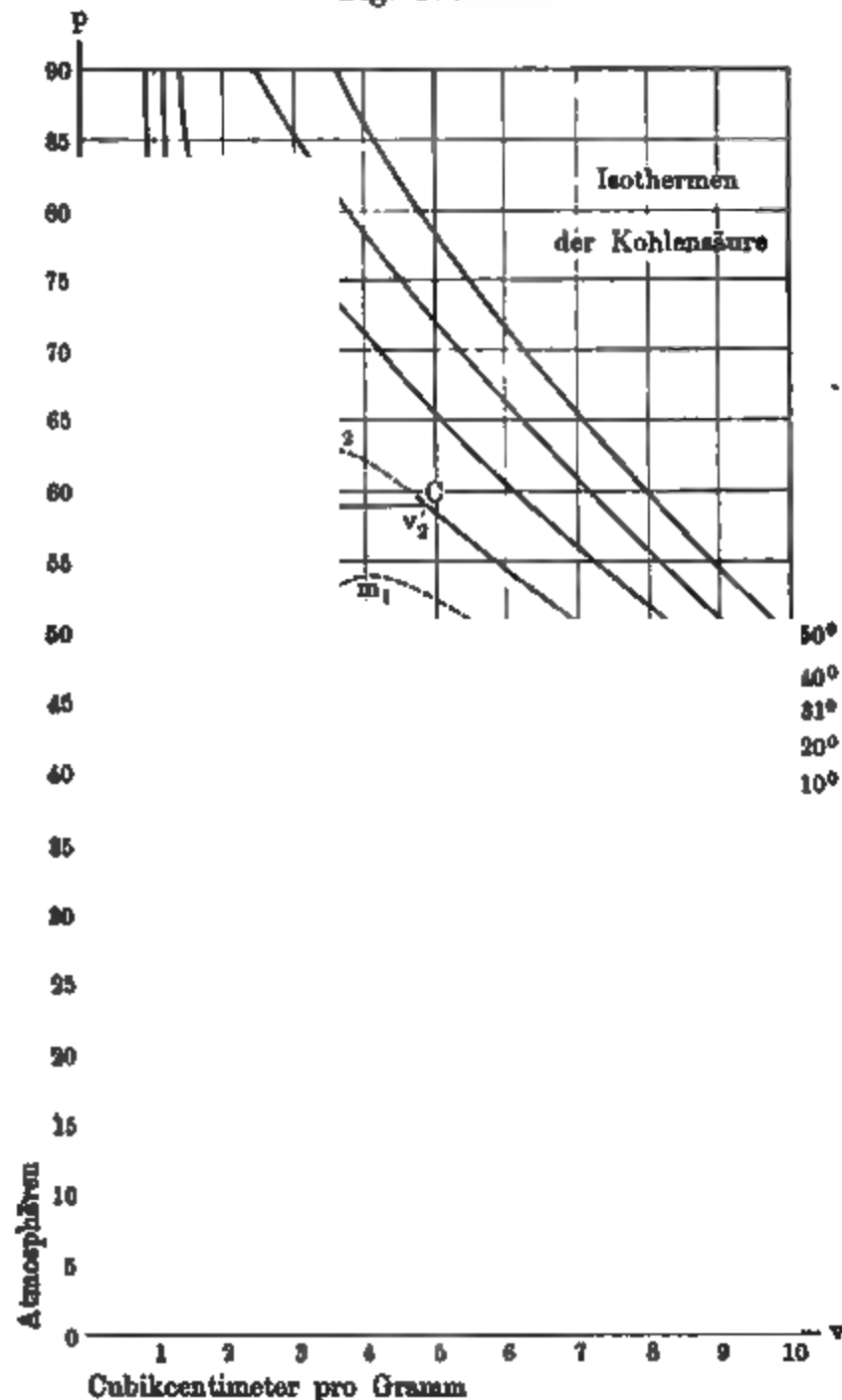
Das flüssige Kohlendioxyd ist eine farblose, sehr bewegliche, in Wasser nur wenig lösliche und darauf ölarartig schwimmende Flüssigkeit. Sein Ausdehnungskoeffizient ist außerordentlich groß und sogar bedeutender, als der des Gases. Das specifische Gewicht des flüssigen Dioxyds beträgt bei — 10,8° 0,9989, bei + 7,9° 0,9067. Es verdunstet außerordentlich rasch und erzeugt dabei eine so große Verdunstungskälte, daß die Temperatur schnell auf den Siedepunkt — 78° und unter Umständen noch weiter sinkt. Es ist ein schlechter Elektrizitätsleiter und rötet trockenes Lackmuspapier nicht. Im Gegensatz zu der flüssigen Luft oder dem flüssigen Sauerstoff, welche nur in offenen Gefäßen flüssig erhalten werden können, weil sie sich in geschlossenen Gefäßen sehr schnell über ihren kritischen Punkt erwärmen und damit naturgemäß das Gefäß zerschmettern würden (S. 82 und 222), läßt sich

das flüssige Kohlendioxyd, dessen kritischer Punkt erst bei  $31^{\circ}$  liegt, nur in geschlossenen Gefäßen aufbewahren (S. 396). Aus umstehender Tabelle ergeben sich die wichtigsten Daten für das Verhalten flüssigen und gasförmigen Kohlendioxyds bei verschiedenen Temperaturen bis zu der kritischen Temperatur  $31,35^{\circ}$  hin-

auf. Diese Zahlen sind von äußerster Wichtigkeit in allen den Fällen, wo luftförmiges Kohlendioxyd mit flüssigem unter stationären Verhältnissen in Berührung steht, also namentlich für Kohlensäurekältemaschinen. Aus der dritten Kolonne ersieht man, wie das wesentlich von der Temperatur abhängige, vom Druck fast unabhängige Flüssigkeitsvolumen mit steigender Temperatur sehr stark zunimmt und somit bei  $-20^{\circ}$  dasjenige des Wassers (0,001 cbm) überschreitet; von dieser Temperatur an wird also das flüssige Kohlendioxyd infolge seiner

starken Ausdehnung leichter als Wasser; bei gewöhnlicher Temperatur schwimmt es daher ölartig auf Wasser (s. oben). Ganz anders verhält sich das Volumen des luftförmigen Kohlendioxyds (vierte Spalte): dieses ist in so hohem Maße von dem mit steigender Temperatur steigenden Drucke abhängig, daß es sich in einem Intervall von  $60^{\circ}$  auf den zehnten Teil verringert, und bei der kritischen Temperatur fast ebenso klein wird, wie das Volumen des flüssigen Kohlendioxyds. Hier ist

Fig. 176.



Verhalten des Kohlendioxyds bei der Kompression in verschiedenen Temperaturen.



Temperatur- grade	Druck in Kilogrammen pro Quadratmeter	Flüssigkeits- volumen (1 kg nimmt ? Kubikmeter Raum ein)	Gasvolumen (1 kg nimmt ? Kubikmeter Raum ein)	Verdampfungs- wärme, Wärmeeinheiten	Absolute Temperatur
— 30	150 000	0,00097	0,0270	70,40	243
— 20	203 000	0,00100	0,0195	65,35	253
— 10	271 000	0,00104	0,0143	61,47	263
0	354 000	0,00110	0,0104	55,45	273
+ 10	457 000	0,00117	0,0075	47,74	283
+ 20	581 000	0,00131	0,0052	36,93	293
+ 30	731 000	0,00167	0,0030	15,00	303
+ 31,35	753 000	0,00216	0,0022	0	304,35

also das Gas so stark komprimirt, die Flüssigkeit so stark ausgedehnt, daß beide Aggregatzustände in einander übergehen.

Läßt man flüssiges Kohlendioxyd frei ausfließen, so gerät es in heftiges Sieden und gefriert dabei zu festem Kohlendioxyd, da der Siedepunkt des Kohlendioxyds bei Atmosphärendruck ( $-78^{\circ}$ ) erheblich niedriger liegt, als der Schmelzpunkt.

Eigen-  
schaften des  
festen Koh-  
lendioxyds.

Das feste Kohlendioxyd bildet eine weiße, schneeähnliche oder eisartige Masse, welche ein schlechter Wärmeleiter ist und nur langsam an der Luft verdunstet. Wenn man sie nicht fest zusammendrückt, so kann man sie eine Weile in der Hand halten, weil durch das fortwährende Verdampfen sich um die starre Masse eine Gasschicht bildet, welche die unmittelbare Berührung mit der Haut verhindert. Drückt man sie aber fest zwischen den Fingern, so bilden sich Brandblasen. Im geschlossenen Gefäße schmilzt das Kohlendioxyd bei  $-57^{\circ 1)$  und übt bei dieser Temperatur einen Druck von 5 Atmosphären aus. Für jeden Thermometergrad steigt der Druck, welchen ihr Dampf ausübt, beinahe um eine Atmosphäre.

Wirft man schneeartiges Kohlendioxyd auf Wasser, so schwimmt es zwar auch darauf, wie das flüssige Kohlendioxyd, aber man darf nicht etwa daraus den Schluß ziehen, daß auch das feste Kohlendioxyd leichter als Wasser sei. Das spezifische Gewicht des festen Kohlendioxyds ist vielmehr sehr hoch, nahezu 1,4. Stellt man festes Kohlendioxyd durch Abkühlen von flüssigem Kohlendioxyd oder durch Zusammenpressen des gewöhnlichen schneeförmigen Dioxyds her, so sinken die so erhaltenen festen, eisartigen Stücke in der That sofort in Wasser unter, einen regelmäßigen Strom von Gasblasen entwickelnd. Diese Gasentwicklung ist die Ursache davon, daß das schneeartige Kohlendioxyd sich auf der Oberfläche des Wassers schwebend erhält, ohne unterzusinken, da es vom Wasser nicht benetzt wird. Wesentlich anders verhält sich festes Kohlendioxyd gegen solche Flüssigkeiten, welche es benetzen. Gießt man z. B. Äther auf Kohlendioxydschnee,

<sup>1)</sup> Dieser Wert stammt von Faraday (1845); Mitchell fand dagegen  $-65,5^{\circ}$ . Vielleicht existirt das Kohlendioxyd in verschiedenen Modifikationen.



so bildet sich unter starkem Zischen rasch ein ziemlich gleichförmiger Brei, welcher in einem die Wärme wenig leitenden Gefäße aus Glas oder Holz bald wieder zur Ruhe kommt, indem er sich auf den Siedepunkt des Kohlendioxyds, ja sogar aus nicht ganz aufgeklärten Gründen auf noch etwas tiefere Temperatur abkühlt und nun in einem stationären Zustande beharrt. Taucht man dagegen irgend einen weniger kalten Körper in die Mischung, so tritt sofort ein höchst energisches Aufsieden ein, bis die zugeführte Wärmeenergie in Form kinetischer Energie verdampfender Kohlendioxydmoleküle wieder fortgeführt und die dem Gemisch zukommende niedere Temperatur wieder erreicht worden ist. Eine Mischung von Kohlensäureschnee mit Äther ist daher eine der wirksamsten und bequemsten Kältemischungen; Quecksilber sowie Chloroform krystallisiren darin sofort. Unterstützt man die Verdampfung durch Verminderung des Atmosphärendruckes, so erreicht man leicht Temperaturen, die unter  $-100^{\circ}$  liegen (vgl. S. 448 bis 450).

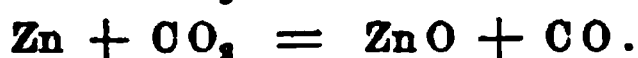
Kältemischung aus Kohlendioxyd mit Äther.

Kohlendioxyd ist weder brennbar, noch unterhält es die Verbrennung oder Atmung. Es vermag sich mit Sauerstoff nicht mehr zu vereinigen und giebt andererseits seinen Sauerstoff nur bei der Einwirkung außerordentlich energisch wirkender Agentien ab. Nur das Magnesium verbrennt, wenn es auf Rotglut erhitzt wird, im Kohlendioxydstrome (S. 453), indem sich ein schwarzes Gemenge von Kohlenstoff und Magnesia bildet:

Chemische Eigenschaften.



Auch Kalium, Natrium und Aluminium (vergl. S. 405 bei Kohlenoxyd) sind imstande, Kohlendioxyd unter Abscheidung schwarzen Kohlenstoffs zu reduzieren, wenn auch ohne Flammenerscheinung. Viele andere Metalle, denen ebenfalls stark reduzierende Wirkungen zukommen, werden zwar auch bei Glühhitze durch Kohlendioxyd reduziert, es bildet sich dabei aber nicht Kohlenstoff, sondern ein niederes Oxyd des Kohlenstoffs, das Kohlenoxyd CO:



Auch die grünen Teile der Pflanzen vermögen unter der Mitwirkung des Sonnenlichtes das Kohlendioxyd zu reduzieren; dabei entstehen komplizierte Verbindungen von Kohlenstoff mit Wasserstoff und Sauerstoff, welche zum Aufbau des Pflanzenkörpers dienen. Dadurch wird das Kohlendioxyd der Luft zu dem wichtigsten Nahrungsmittel für alle chlorophyllhaltigen Pflanzen.

Reduktion durch die Pflanzen.

Das Kohlendioxyd ist in Wasser in bedeutender Menge löslich. Bei  $0^{\circ}$  und 760 mm Barometerstand absorbiert 1 Liter Wasser 1,7967 Liter Gas; mit der Temperaturerhöhung des Wassers nimmt aber die Absorptionsfähigkeit desselben für das Gas in stetigem Verhältnisse ab. So absorbiert 1 Liter Wasser von  $+15^{\circ}$  nur noch 1,002 Liter.

Löslichkeit in Wasser.

Bei stärkerem Drucke verhalten sich die absorbierten Gewichtsmengen der Kohlensäure dem Drucke einfach proportional, die Volummengen bleiben

aber dieselben. 1 Liter Wasser nimmt also bei  $+15^{\circ}$  z. B. unter dem Drucke von 1, 2, 3 bis 10 Atmosphären immer rund 1 Liter Kohlensäure auf; da aber die Dichtigkeit des Gases in diesem Falle sich wie 1, 2, 3 bis 10 verhält, so stehen die Gewichte der aufgelösten Kohlensäure in dem nämlichen Verhältnisse von 1, 2, 3 und 10. Hieraus erklärt sich, warum kohlensäurehaltige Mineralquellen, welche, aus großer Tiefe kommend, unter starkem Drucke zu Tage treten, mehr Kohlensäuregas enthalten, als den Absorptionsverhältnissen für gegebene Temperaturen und normalen Druck entspricht. Derlei mit Kohlensäure übersättigte Wässer lassen, nach aufgehobenem höheren Drucke, den Überschufs ihrer Kohlensäure unter der Erscheinung des sogenannten Perlens wieder entweichen.

Sodawasser.

Die Auflösung des Kohlensäuregases in Wasser (Sodawasser) besitzt einen säuerlich prickelnden, erfrischenden Geschmack und färbt Lackmuspapier nach Art schwacher Säuren weinrot. Die Rötung des Papiers verschwindet aber beim Trocknen an der Luft wieder. Beim Stehen an der Luft, rascher noch beim Kochen, verliert sie ihr sämtliches Gas. Dasselbe gilt von den natürlichen kohlensäurehaltigen Wässern (Selterswasser) und den künstlichen moussirenden Getränken.

Kohlensäure.

Diese Eigenschaften des Kohlendioxyds hängen wesentlich damit zusammen, dafs es durch Einwirkung von Wasser in eine zweibasische Säure, die Kohlensäure  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , übergeführt wird:



Die freie Kohlensäure  $\text{HO}-\text{CO}-\text{OH}$  ist nur bei  $0^{\circ}$  unter einem Drucke von mindestens 12,3 Atmosphären beständig (Wroblewski) und zersetzt sich sowohl beim Aufheben des Druckes als auch beim Erwärmen auf gewöhnliche Temperatur sehr rasch in Wasser und Kohlendioxyd. Das flüssige Kohlendioxyd bildet nach Hempel ausserdem ein wasserreiches Hydrat mit 8—9 aq. vom Schmelzpunkt  $+8^{\circ}$ .

Überkohlensäure.

Tanatar hat die Existenz einer Überkohlensäure  $\text{H}_2\text{CO}_4$  wahrscheinlich gemacht, welche aber sehr leicht in Kohlendioxyd und Wasserstoffsuperoxyd zerfällt und nur in Form ihres Natriumsalzes und Silbersalzes einigermaßen beständig ist.

Karbonate.

Die Kohlensäure bildet zwei Reihen von Salzen: diejenigen Salze, in welchen beide Wasserstoffatome der Kohlensäure durch Metall ersetzt sind, werden als normale Karbonate, diejenigen, in welchen nur ein Wasserstoffatom der Kohlensäure durch Metall ersetzt ist, als Dikarbonate bezeichnet. Die Karbonate sind in Wasser unlöslich, mit Ausnahme der Karbonate der Alkalien und der Dikarbonate der alkalischen Erden, des Eisens und Mangans. Die Dikarbonate der Alkalien sind schwer löslich, namentlich das Natriumdikarbonat. Soweit die Karbonate löslich sind, zeigen sie eine alkalische Reaktion und wir bezeichnen daher die Kohlensäure als eine schwache Säure, welche die alkalischen Eigenschaften starker Basen nicht völlig abzusättigen vermag. Als schwache Säure wird die Kohlensäure aus ihren Salzen nicht nur durch Mineralsäuren, sondern schon durch organische Säuren, z. B. durch Essigsäure, ausgetrieben. Dabei zerfällt die frei werdende Kohlensäure sofort in Wasser und gasförmiges Kohlendioxyd:



Aus diesem Grunde bezeichnet man das Kohlendioxyd vulgär auch als „Kohlensäure“.

Das Kohlendioxyd ist ein relativ unschädliches Gas. Ein hoher Gehalt von Kohlendioxyd in der Atemluft (20 bis 30 Prozent) kann freilich zum Tode führen, weil er die Abgabe des Kohlendioxyds aus dem blauen venösen Blute, ohne welche eine Sauerstoffaufnahme in der Lunge nicht möglich ist, allzu sehr erschwert. In reinem Kohlendioxydgas muß natürlich jedes lebende Wesen ebenso aus Sauerstoffmangel ersticken, wie in reinem Stickgase, Wasserstoffgase u. s. w. Indessen kommt dem Kohlendioxyd auch eine ganz spezifische physiologische Wirkung zu, welche in gewisser Hinsicht an diejenige des Stickoxyduls (S. 179) erinnert. Das Kohlendioxyd rötet und anästhesirt die Haut unter Prickeln und Brennen und verleiht dem Blute bei dauernder Einwirkung eine dunkelbraune Färbung. Beim Einatmen entstehen Schwindel, Schläfrigkeit und schließlich eine rauschartige Bewußtlosigkeit; ein Gehalt der Luft von 3 bis 5 Prozent Kohlendioxyd kann bei längerem Einatmen derartige Vergiftungserscheinungen herbeiführen, aber in gewissem Grade findet eine Gewöhnung an das Gas statt. Im allgemeinen verschwinden die Vergiftungserscheinungen rasch, wenn frische kohlensäurefreie Luft zugeführt wird. Das Kohlendioxyd besitzt außerdem antiseptische Eigenschaften, was für die Verwendung des Gases nicht ohne Bedeutung ist.

Physiologische Wirkung des Kohlendioxyds.

Die anregende und dann wieder anästhesirende Wirkung des Kohlendioxyds auf die Schleimhäute giebt mitunter Veranlassung, das Gas therapeutisch zu verwenden, und ist auch die Ursache der Beliebtheit der zahlreichen kohlensäurehaltigen Genussmittel (Sauerbrunnen, moussirende Limonaden, Bier und Schaumwein). In neuerer Zeit kommt flüssiges Kohlendioxyd in großer Menge in Stahlflaschen in den Handel und wird namentlich zur Konservirung und zum Ausschank des Bieres, aber auch zu andern Zwecken, z. B. als Druckmittel für Feuerspritzen verwendet. Das Kohlensäurewerk Bernhardshall bei Salzungen allein liefert im Jahre über 600 Tonnen flüssiges Kohlendioxyd; die Produktion sämtlicher Fabriken Deutschlands betrug schon im Jahre 1897 etwa 11000 Tonnen. Seit 1898 kommen von Zürich aus unter dem Namen „Sodor“ ganz kleine Stahlkapseln in den Handel, die je 3 bis 4 g flüssiges Kohlendioxyd enthalten, so daß jede Kapsel gerade zur Erzeugung einer Flasche moussirenden Getränkes ausreicht. Im Laboratorium benutzt man das feste Kohlendioxyd in Mischung mit Äther als wirksames Kältemittel. Auch in der Technik findet das Kohlendioxyd neben dem Ammoniak (S. 204) bereits eine ausgedehnte Verwendung zur Kälteerzeugung (über die Technik des flüssigen und festen Kohlendioxyds vergl. auch S. 448).

Anwendung.

## Theorie der Kühlmaschinen.

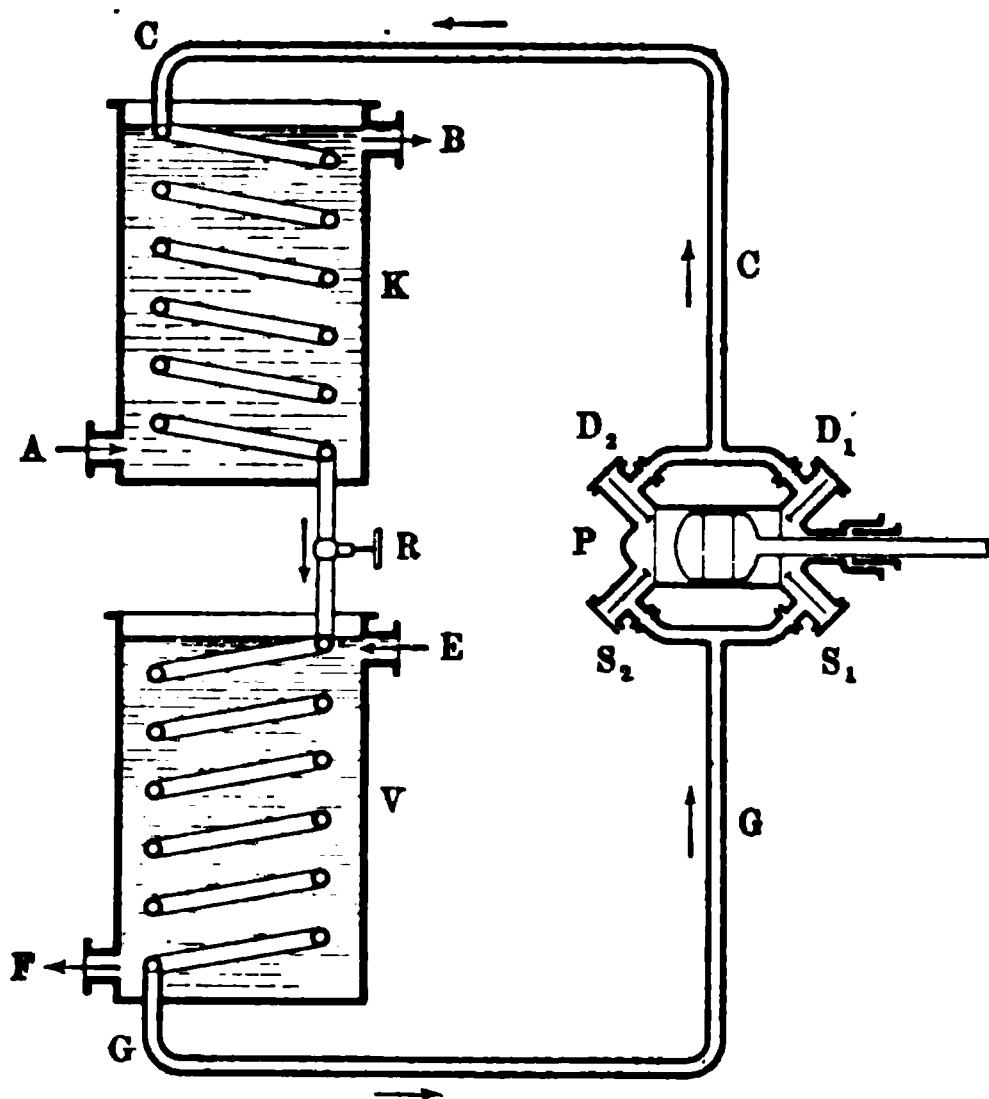
Theorie  
der Kühl-  
maschinen.

Auf Seite 203 haben wir bereits eine Kältemaschine, die Carré'sche Ammoniakemaschine, kennen gelernt. Dies ist aber eine sehr unvollkommene Maschine insofern, als sie einen zu grossen Aufwand an Wärmeenergie und an Kühlwasser erfordert, um ein bestimmtes Quantum Eis zu erzeugen. Die Carré'sche Maschine ist aus diesem Grunde nur da mit Vorteil anzuwenden, wo Brennmaterial und kaltes Wasser in grossen Massen zur Verfügung stehen und einen erheblichen Wert nicht besitzen. In allen andern Fällen ist die Absorptionsmaschine durch den neueren Typus der Kompressionsmaschinen ersetzt, über welche wir im folgenden näher zu sprechen haben.

Kom-  
pressions-  
maschinen.

Fig. 177 zeigt das allgemeine Schema einer Kühlmaschine, bei welcher durch Vermittelung eines verflüssigten Gases unter Zuhilfenahme mecha-

Fig. 177.



Schema einer Kühlmaschine.

nischer Energie das Problem gelöst wird, einem Reservoir  $V$  kontinuierlich Wärme zu entziehen und sie dem Reservoir  $K$  zuzuführen. Jedes dieser beiden Reservoir  $V$  und  $K$  ist, wie aus dem Schema ersichtlich, von einer Flüssigkeit durchströmt, welche bei  $A$  bzw.  $E$  eintritt, bei  $B$  bzw.  $F$  die Reservoirs verlässt.  $B$  muss höher liegen als  $A$ , da in  $K$  Wärme zugeführt wird, und  $F$  muss tiefer liegen als  $E$ , da in  $V$  Wärme entzogen wird. Die  $K$  durchströmende Flüssigkeit, welche Wärme aufnimmt, ist im allgemeinen kaltes Wasser; das Problem der Kältemaschine ist erst dann gelöst, wenn die  $V$  durchströmende Flüssigkeit bei  $F$  erheblich kälter ausströmt, als das

bei  $A$  zufließende Kühlwasser. Unter solchen Umständen kommt nicht nur der erste Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie in Anwendung, sondern auch der zweite Hauptsatz, in welchem die Schwierigkeiten einen Ausdruck finden, die sich der planmäßigen Wärmeübertragung aus einem Wärmereservoir in ein anderes gegenüberstellen. Entnimmt man Wärme einem Reservoir höherer Temperatur, um sie einem solchen niedriger Temperatur zuzuführen, so kann man bekanntlich gleichzeitig einen Teil der Wärme in Bewegungsenergie überführen (Princip der Dampfmaschine); will man dagegen, wie im vorliegenden Falle, die Wärme einem Reservoir niedriger Temperatur entnehmen und einem Reservoir höherer Temperatur zuführen, so ist dies nicht anders möglich, als indem man gleichzeitig Bewegungsenergie zuführt, welche auch ihrerseits dabei in Wärme übergeht. Dies geschieht auf unserer Figur 177 durch die Pumpe  $P$ , welche ein kondensir-

bares Gas durch *G* ansaugt und durch *O* in das *K* durchsetzende Schlangenrohr hineinpresst. Vorausgesetzt, daß die Temperatur des bei *A* einströmenden Kühlwassers niedriger ist, als die kritische Temperatur des eingepreßten Gases, so verdichtet sich das Gas in diesem Schlangenrohre zur Flüssigkeit, durch die gut leitende Metallwand des Schlangenrohres eine große Wärmemenge an das Kühlwasser abgebend. Ein sehr wichtiger Teil des Apparates ist dann das Reduzirventil *B*, welches so regulirt werden muß, daß nur Flüssigkeit durch *B* in den zweiten *V* durchsetzenden Teil des Spiralrohres eintritt, hier unter niederem Drucke verdampft und der in *V* das Spiralrohr umspülenden Flüssigkeit (Chlorcalciumlösung, Spiritus oder eine andere schwer gefrierende Flüssigkeit) Wärme entzieht.

Welches kondensirbare Gas bei diesen Kältemaschinen als Wärmeüberträger benutzt wird, ist für das Princip gleichgültig. Praktisch kommen außer Kohlendioxyd noch Ammoniak (S. 204) und Schwefeldioxyd (S. 241) in Betracht. Vergleichen wir die für diese drei Substanzen gegebenen Tabellen auf S. 196, 242 und 396, so fällt zunächst die hohe Verdunstungskälte des Ammoniaks auf; die Siedekalorien bei  $-10^{\circ}$  betragen in runden Zahlen pro Kilogramm:

für Ammoniak . . . . .	320
„ Schwefeldioxyd . . . . .	90
„ Kohlendioxyd . . . . .	60

Dies bedeutet in der That eine große Überlegenheit des Ammoniaks gegenüber dem Schwefeldioxyd, aber nicht gegenüber dem Kohlendioxyd, bei welchem das abzusaugende Gasvolumen infolge seiner großen Dichte ein außerordentlich viel günstigeres ist. Dieses Gasvolumen beträgt nämlich in runden Zahlen pro Kilogramm:

für Ammoniak . . . . .	0,40 cbm
„ Schwefeldioxyd . . . . .	0,30 „
„ Kohlendioxyd . . . . .	0,01 „

Infolgedessen braucht man für Kohlensäurekältemaschinen viel kleinere Pumpen, als für Ammoniakemaschinen gleichen Nutzeffekts.

Eine Kompressionsmaschine wird, wie sich aus Vorstehendem ergibt, im allgemeinen um so günstiger wirken, je höher die Tension des verwendeten Flüssigkeitsdampfes ist. Wollte man statt des flüssigen Kohlendioxyds Wasser anwenden, so würde man ganz außerordentlich große Pumpen gebrauchen, um die dünnen Wasserdämpfe abzusaugen, denn die Tension des Wassers beträgt bei  $0^{\circ}$  nur 4,6 mm (S. 128). Die Vakuumeismaschinen, welche in einem durch hinter einander geschaltete Windhausen'sche Pumpen sehr vollkommen (bis auf Bruchteile eines Millimeters Quecksilberdruck) evakuirten Raume durch die Verdunstung einlaufenden luftfreien Wassers Eis erzeugen (etwa  $\frac{1}{6}$  des Wassers verdunstet,  $\frac{5}{6}$  werden zu Eis), beruhen daher auf dem Principe der Absorption, das hohe Vakuum bleibt erhalten, weil die Wasserdämpfe in einer gekühlten und mit Rührwerk versehenen Trommel durch konzentrierte Schwefelsäure absorbiert werden. Die verdünnte Säure fließt ab, wird in einem besonderen erhitzten Röhrensysteme konzentriert und der Trommel kontinuierlich wieder zugeführt.

Vakuumeis-  
maschinen.

Das Kohlendioxyd wird leicht daran erkannt, daß es in klarem Kalkwasser oder Barytwasser eine Trübung von Calciumkarbonat bzw. Baryumkarbonat hervorruft:

Erkennung  
und Bestim-  
mung des  
Kohlen-  
dioxyds.



Durch konzentrierte Kalilauge werden noch viel größere Mengen von Kohlendioxyd aufgenommen; da das Kaliumkarbonat leicht löslich

ist, entsteht hierbei kein Niederschlag, man merkt aber die Aufnahme des Kohlendioxyds durch die Erhitzung und die Gewichtszunahme der Kalilauge. Kaliapparate verschiedener Form dienen daher zur Bestimmung des Kohlendioxyds. Ausser demjenigen von Liebig (*k* und *l* in Figur 170, S. 384) ist der Apparat von Geißler, welcher direkt auf die Wage gestellt werden kann, häufig im Gebrauch. In Karbonaten kann man die Kohlensäure auch direkt aus der bei der

Fig. 178.

Einwirkung von Schwefelsäure eintretenden Gewichtsabnahme bestimmen, z. B. in dem Apparate von Fresenius und Will (Figur 178).

Apparat von  
Fresenius  
und Will.

In den Kolben *A* wägt man die Substanz hinein und giebt Wasser darauf, *B* beschickt man mit konzentrierter Schwefelsäure, setzt die Stopfen auf und wägt den ganzen Apparat. Durch Saugen bei *d*, während *b* geschlossen ist, verdünnt man die Luft in *A*, so daß nach dem Wiederöffnen von *d* Schwefelsäure aus *B* durch *c* nach *A* hinübertritt und das Karbonat unter Aufbrausen zersetzt. Das entwickelte

*Bestimmung von Kohlendioxyd nach  
Fresenius und Will.*

Kohlendioxyd entweicht durch *d* in trockenem Zustande, da die mitgerissenen Wasserdämpfe durch die Schwefelsäure in *B* zurückgehalten werden und, nachdem man Luft durchgesaugt hat, giebt die Gewichtsabnahme des Apparates direkt die Menge des Kohlendioxyds an.

Geschicht-  
liches.

Schon im Altertume waren Grotten bekannt, an deren Boden Kohlendioxyd floss, und als Wirkung des Gases wurde beobachtet, daß kleine Tiere in solchen Grotten umkommen (Hundsgrotten), während Menschen bei aufrechtem Gange von dem schweren Gase nicht belästigt werden. Auch war bekannt, daß in Gährfässern, Brunnen, Gruben eingesenkte Lichter häufig erlöschen und daß diese die Verbrennung nicht unterhaltende Luftart (Kohlendioxyd) auch die Atmung nicht zu unterhalten vermag. Ferner beobachtete man an einigen Mineralwässern berauschende Wirkungen, welche von Plinius mit denen des Weines verglichen werden, aber zweifellos im wesentlichen auf Rechnung des Kohlendioxyds zu setzen sind. Endlich war schon ums Jahr 400 v. Chr. bekannt, daß die milden Alkalien (Alkalikarbonate) beim Übergießen mit Essig unter Aufbrausen eine Luftart entwickeln (Sprüche Salomonis 25, Vers 20). Black (1755) nannte das Kohlendioxyd wegen dieses Vorkommens in festen Salzen und Mineralien „fixe Luft“. Die Verflüssigung des Kohlendioxyds gelang zuerst Faraday, dann im größeren Maßstabe Thilorier. Die Industrie des flüssigen Kohlendioxyds, die gegenwärtig zur Nutzbarmachung fast aller großen natürlichen kohlendioxydreichen Gasquellen geführt hat, ist aber ganz jungen Datums und hängt eng zusammen mit der neueren Entwicklung der Industrie moussirender Getränke (Statistisches darüber siehe S. 399).



## Kohlenoxyd, CO.

Molekulargewicht  $\text{CO} = 27,80$ . Schmelzpunkt  $-211^{\circ}$ ; Siedepunkt  $-190^{\circ}$ . Dichte (Luft = 1) 0,9672 (berechnet 0,9706). Prozentische Zusammensetzung: 57,13 Prozent Sauerstoff und 42,87 Prozent Kohlenstoff. Zusammensetzung nach dem Volumen: 100 ccm wiegen 0,1246 g und enthalten 49,82 ccm Sauerstoffgas neben 0,0413 g Kohlenstoff.

Kohlenoxyd bildet sich überall da, wo Kohle bei gehindertem Luftzutritt und Überschuss der Kohle bei hoher Temperatur verbrennt, namentlich beim Verbrennen höherer Kohlenschichten, wo die durch die Verbrennung der unteren Kohlenschichten gebildete Kohlensäure bei ihrem Durchgange durch die oberen glühenden Schichten zu Kohlenoxyd reduziert wird, und dieses erst an der Oberfläche, da, wo das Gasgemenge mit der Luft in Berührung kommt, wenn die Temperatur noch hoch genug ist, zu Kohlensäure verbrennt. Die bekannte blaßblaue Flamme, welche man so häufig über Kohlenfeuern bemerkt, rührt von dieser Verbrennung des Kohlenoxyds her. Außerdem bildet sich das Kohlenoxyd bei der Einwirkung vieler Metalle auf Kohlendioxyd (vergl. S. 397). Eine Anzahl organischer Säuren, z. B. Citronensäure, Mandelsäure, Äpfelsäure, Oxalsäure, entwickeln beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure in reichlichem Strome Kohlenoxydgas, welches meist mit etwas Kohlendioxyd verunreinigt ist.

Vorkommen.

Zur Darstellung reinen Kohlenoxyds kann man Chloroform mit konzentrierter Kalilauge behandeln (Thiele und Dent):

Darstellung.



Oder man übergießt gepulvertes Cyankalium mit kalter konzentrierter Schwefelsäure (Wade und Panting); oder man leitet Kohlendioxydgas über Zinkstaub, welcher in einem Verbrennungsrohre zum Glühen erhitzt wird; oder man zersetzt Citronensäure durch Schwefelsäuremonohydrat. In den drei letzteren Fällen muß das entweichende Gas zur Entfernung beigemengten Kohlendioxyds mit Kalilauge gewaschen werden.

500 g bei  $150^{\circ}$  geschmolzene Citronensäure wird in erbsengroßen Stücken in einem Fünfliterkolben mit 550 ccm Schwefelsäuremonohydrat (100 prozentige Schwefelsäure) auf dem Wasserbade erwärmt, wobei das Aufschäumen der Mischung durch öfteres Umschwenken gemäßig wird. Wenn man nicht zu lange und zu stark erhitzt, so enthält das entweichende Gas nur Spuren von Kohlendioxyd, welche sehr leicht durch Kalilauge absorbiert werden. Im Rückstande bleibt Acetondikarbonsäure.

Kohlenoxyd ist ein farbloses, geruchloses, in Wasser nahezu unlösliches Gas von geringerem Gewichte als die atmosphärische Luft. Es verflüssigt sich erst bei sehr niedriger Temperatur und zeigt bei seinem kritischen Punkte  $-139,5^{\circ}$  einen kritischen Druck von 35,5 Atmosphären. Der Siedepunkt liegt unter Atmosphärendruck bei  $-190^{\circ}$ , bei noch niedriger Temperatur erstarrt das flüssige Kohlenoxyd und schmilzt dann bei  $-211^{\circ}$ .

Physikalische Eigenschaften.

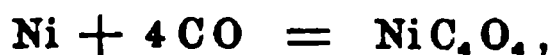


Physiolo-  
gisches Ver-  
halten.

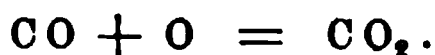
Das Kohlenoxyd besitzt sehr stark giftige Eigenschaften und ist um so gefährlicher, als die Gegenwart dieses Gases infolge seiner vollständigen Geruchlosigkeit und Farblosigkeit meist erst dann wahrgenommen wird, wenn es seine schädlichen Wirkungen bereits entfaltet hat. Die Ursache der physiologischen Wirkung des Kohlenoxyds beruht auf seinem Verhalten gegen das Blut. Totes und lebendes Blut wird durch Kohlenoxydgas hell kirschrot gefärbt, wie Piorry im Jahre 1826 zuerst beobachtete. Diese Farbenänderung zeigt an, daß das Sauerstoffhämoglobin in Kohlenoxydhämoglobin umgewandelt ist, eine sehr stabile Verbindung, in welcher das Hämoglobin für die Atmung unbrauchbar wird. So erfolgt der Tod, wenn die respiratorische Fähigkeit des Blutes für Sauerstoff etwa auf  $\frac{1}{3}$  des Normalwertes gesunken ist. Die absolut tödliche Menge des Gases beträgt ungefähr 10 ccm pro Kilogramm Körpergewicht; bei Aufnahme geringerer Mengen können aber schon mehr oder weniger schwere Vergiftungserscheinungen (Kopfschmerzen, Bewußtlosigkeit, Lähmung, Konvulsionen) eintreten. Die Luft wird giftig, wenn sie etwa 0,05 Prozent Kohlenoxyd enthält. Vom Kohlenoxyd rührt hauptsächlich die tödliche Wirkung des Dampfes brennender Kohlen in geschlossenen Räumen her, ebenso das Kopfweh und die Betäubung, als Folge des Verweilens in einem Zimmer, in welchem sich bei schlechter Ventilation glühende Kohlen befinden, oder in welchem eiserne Öfen mit durchlässigen Wänden bei ungenügendem Luftzutritt auf zu hohe Temperatur erhitzt wurden. Aus diesen Gründen sind Instrumente, welche, wie z. B. die Kohlenplätteisen, die Verbrennungsprodukte glühender Kohlen direkt in den Arbeitsraum entlassen, zu verwerfen. Kohlenoxydhämoglobin ist durch ein charakteristisches Absorptionsspektrum (S. 422) ausgezeichnet.

Chemische  
Eigen-  
schaften.

Aus der energischen Einwirkung des Kohlenoxyds auf den Blutfarbstoff könnte man den Schluss ziehen, daß man es hier mit einem außerordentlich reaktionsfähigen Gase zu thun habe. Betrachtet man dagegen das Kohlenoxyd vom rein chemischen Standpunkte, so ist man eher geneigt, es ein indifferentes Gas zu nennen. Weder starke Säuren noch starke Alkalien wirken auf das Kohlenoxyd irgendwie ein; nur einige Salze, wie das Kupferchlorür (in salzsaurer oder ammoniakalischer Lösung), Platinchlorür, Palladiumchlorür nehmen reichliche Mengen von Kohlenoxyd auf; beim Erhitzen giebt die Kupferchlorürlösung wieder alles Kohlenoxyd ab. Fein verteiltes Nickel verbindet sich bei 100° mit Kohlenoxyd zu flüssigem Kohlenoxydnickel  $\text{NiC}_4\text{O}_4$ :

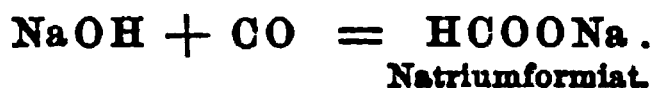


und heiße Chromsäurelösung oxydirt zu Kohlendioxyd:



Überhaupt ist das Kohlenoxyd bei hoher Temperatur viel reaktionsfähiger; es verbrennt an der Luft mit blaßblauer, charakteristischer

Farbe zu Kohlensäure und wirkt bei Luftabschluss stark reduzierend. Schmelzende Alkalien addiren Kohlenoxyd unter Bildung ameisen-saurer Salze:



Kalium wirkt schon bei 80° ein; es addirt sich, ebenso wie das Nickel, direkt an das Kohlenoxyd, aber das Kohlenoxydkalium hat, wie aus der Bildungsgleichung



hervorgeht, eine ganz andere Zusammensetzung und wesentlich andere Eigenschaften, als das bei 43° siedende flüssige Kohlenoxydnickel. In anderer Weise wirken Magnesium (vergl. S. 397) und Aluminium auf die Oxyde des Kohlenstoffs ein; bei Weißglühhitze setzt sich Aluminium beispielsweise mit Kohlenoxyd zu Thonerde und Kohlenstoff um, der sich in Form amorpher Kohle abscheidet:



Auch auf Wasserdampf wirkt das Kohlenoxyd bei hoher Temperatur ein, es bildet sich Kohlendioxyd und Wasserstoff:



Diese Umsetzung, welche von besonderer Wichtigkeit für die Theorie und Praxis der Heizgase ist (vergl. unten), beginnt nach Engler bereits bei 300°, verläuft aber erst in hoher Temperatur mit nennenswerter Geschwindigkeit.

Die Frage, welche Wärmemengen entwickelt werden, wenn sich Kohlenstoff mit Sauerstoff vereinigt, hat eine außerordentliche theoretische und praktische Wichtigkeit erlangt, seit Favre und Silbermann erkannten, daß bei der Bildung des Kohlenoxyds und derjenigen des Kohlendioxyds in dieser Hinsicht ein sehr großer Unterschied besteht. Wenn 1 g Kohlenstoff in 2,33 g Kohlenoxyd übergeht, so wird nur der geringe Betrag von rund 2000 kleinen Kalorien entwickelt, dagegen über 8000 Kalorien, wenn man 1 g Kohlenstoff in 3,67 g Kohlendioxyd verwandelt. Es ist dies ein zunächst sehr überraschendes Ergebnis thermochemischer Messungen, denn ohne nähere Kenntnis der einschlägigen Verhältnisse ist man versucht, anzunehmen, daß die Bindung des ersten Sauerstoffatoms durch den Kohlenstoff mindestens mit der gleichen Energie erfolgt, wie die Bindung der zweiten Sauerstoffatoms. Die Erklärung ist darin zu suchen, daß eine sehr große Wärmemenge für die zugleich mit der Bildung des Kohlenoxyds erfolgende Vergasung des Kohlenstoffs und Spaltung des Kohlenstoffmoleküls in Kohlenstoffatome erforderlich ist.

Thermo-  
chemisches  
Verhalten  
des Kohlen-  
oxyds.

Infolge der eben besprochenen thermochemischen Verhältnisse repräsentirt das Kohlenoxyd noch  $\frac{3}{4}$  von der Verbrennungsenergie des Kohlenstoffs. Da das Kohlenoxyd infolge seiner Gasgestalt äußerst

Verwen-  
dung des  
Kohlen-  
oxyds.

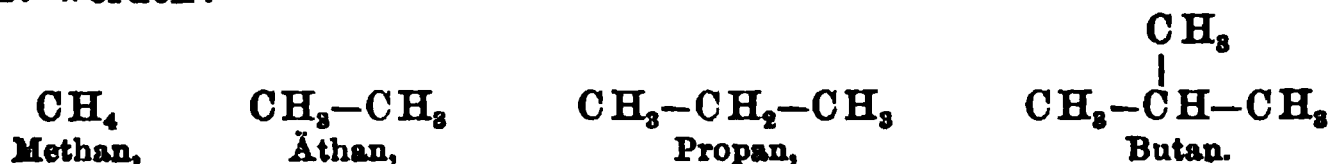
bequem transportabel und in jedem Verhältnisse mit Luft mischbar ist, so spielt es für die Heizung eine wichtige Rolle. Für häusliche Zwecke steht freilich der allgemeinen Anwendung des Kohlenoxyds als Heizmaterial in seiner Giftigkeit ein erhebliches Bedenken entgegen, und diejenigen Sorten von Leuchtgas, welche große Mengen von Kohlenoxyd (10 bis 20 Prozent) enthalten, werden aus diesem Grunde mit Recht beanstandet. Aber für industrielle Zwecke benutzt man mit Vorliebe zur Gasheizung kohlenoxydhaltige Gase (vergl. S. 435).

### Verbindungen des Kohlenstoffs mit Wasserstoff.

Die einfachste Verbindung des Kohlenstoffs mit Wasserstoff ist das Methan  $\text{CH}_4$ . Verbindungen von einem Atom Kohlenstoff mit einer andern Anzahl von Wasserstoffatomen sind nicht bekannt, namentlich besitzt der Kohlenstoff nicht, wie man wohl aus der Existenz des Kohlenoxyds  $\text{CO}$  schließen könnte, die Fähigkeit, eine Verbindung  $\text{CH}_2$  zu bilden, in welcher der Kohlenstoff gegen Wasserstoff zweiwertig aufträte. Trotzdem wir somit nicht berechtigt sind, von einer wechselnden Valenz des Kohlenstoffs gegen Wasserstoff zu sprechen, giebt es doch eine außerordentlich große Anzahl von Kohlenwasserstoffen, deren Wasserstoffgehalt ein durchaus wechselnder ist. Dieser scheinbare Widerspruch findet sofort seine Erklärung, wenn wir die Molekulargröße dieser Kohlenwasserstoffe betrachten. Das Methan ist der einzige Kohlenwasserstoff, welcher nur ein Atom Kohlenstoff im Molekül enthält; alle andern Kohlenwasserstoffe besitzen ein viel schwereres Molekül mit mindestens zwei, häufig aber sehr vielen Kohlenstoffatomen. Wie aus dieser Thatsache bereits erhellt, ist dem Kohlenstoff die von uns bereits bei mehreren andern Metalloiden beobachtete Fähigkeit zur kettenförmigen (S. 240) oder ringförmigen (S. 155) Aneinanderreihung gleicher Atome zu komplexen Molekülen in ganz besonders hohem Maße eigen. Diese Fähigkeit macht das Kohlenstoffatom zu dem hauptsächlichsten Baustein für den Aufbau derjenigen Körper, welche die Träger der pflanzlichen und tierischen Lebensfunktionen sind. Alle diese Kohlenstoffverbindungen, welche außer Kohlenstoff und Wasserstoff meist noch Sauerstoff, häufig Stickstoff, seltener Schwefel, Phosphor oder Halogene enthalten, bilden das große Gebiet der organischen Chemie. Hier beschränken wir uns auf die Besprechung der einfachsten Kohlenwasserstoffe: des Methans  $\text{CH}_4$ , des Äthylens  $\text{C}_2\text{H}_4$  und des Acetylens  $\text{C}_2\text{H}_2$ .

Gebiet der  
organi-  
schen  
Chemie.

Diese drei Kohlenwasserstoffe sind typisch (vgl. S. 74) für große Reihen organischer Verbindungen; die Methanreihe entsteht dadurch, daß die Wasserstoffatome des Methans durch den einwertigen Rest Methyl  $-\text{CH}_3$  ersetzt werden:



Diesen Kohlenwasserstoffen kommt die allgemeine Formel  $C_n H_{2n+2}$  zu; sie existieren, sobald  $n$  den Wert  $n = 3$  überschreitet, in mehreren isomeren Formen (vergl. S. 182), deren Zahl mit steigendem  $n$  außerordentlich stark zunimmt. Cayley, Losanitsch und Herrmann haben sich mit dem mathematischen Probleme beschäftigt, die Anzahl dieser Isomeren in einer Formel als Funktion (S. 6) von  $n$  auszudrücken, was aber noch nicht vollkommen gelungen ist. Man ist für die Ermittlung der Isomerenanzahl immer noch auf mehr oder weniger empirische Verfahren angewiesen; diese ergeben z. B., daß die Anzahl der strukturisomeren Kohlenwasserstoffe  $C_{17}H_{36}$  355 beträgt und diejenige der Isomeren  $C_{18}H_{38}$  bereits 802. Solche Zahlen geben schon ein Bild von der Mannigfaltigkeit der organischen Stoffe, welche noch außerordentlich vergrößert wird durch den Eintritt anderer Atome (Sauerstoff, Stickstoff) in das Molekül der Kohlenwasserstoffe. Tritt an Stelle eines Wasserstoffatoms in den Kohlenwasserstoffen Hydroxyl  $-OH$ , so entsteht ein Alkohol; tritt an Stelle von zwei Wasserstoffatomen ein Sauerstoffatom, so bilden sich Aldehyde oder Ketone, welche die Gruppe  $-CO-$  enthalten; tritt an ein und dasselbe Kohlenstoffatom sowohl Sauerstoff als auch Hydroxyl, so entsteht eine Karbonsäure. Die einwertige Gruppe  $-CH_3$  bezeichnet man als Methyl, den zweiwertigen Rest  $-CH_2-$  als Methen (Methylen), den dreiwertigen Rest  $\equiv CH$  als Methin; den einwertigen Rest  $-COOH$  als Carboxyl und den zweiwertigen Rest  $-CO-$  als Carbonyl. Treten Alkohole mit Säuren unter Wasseraustritt zusammen, so bilden sich neutrale Körper, welche in gewisser Hinsicht mit den aus Säuren und Basen unter Wasseraustritt entstehenden neutralen Salzen verglichen werden können und welche man als Ester bezeichnet (vergl. z. B. über Schwefligsäureester S. 240). Die durch Wasseraustritt aus zwei Molekülen Alkohol gebildeten, meist relativ niedrig siedenden Substanzen nennt man Äther.

Alkohole,  
Aldehyde,  
Ketone,  
Karbon-  
säuren.

Ester.

Äther.

### Methan, $CH_4$ .

*Synonyma: Grubengas, Sumpfgas; Methylwasserstoff, Formen.*

Molekulargewicht  $CH_4 = 16,04$ . Dichte (Luft = 1) 0,5590 (berechnet 0,5514). Prozentische Zusammensetzung: 74,87 Prozent Kohlenstoff, 25,13 Prozent Wasserstoff. Zusammensetzung nach dem Volumen: 100 ccm wiegen 0,0726 g und enthalten 202,7 ccm Wasserstoff neben 0,0543 g Kohlenstoff.

Das Grubengas findet sich nicht selten in reichlicher Menge fertig gebildet in Steinkohlenlagern, aus denen es sich in die Gruben und Stollen verbreitet, sich da mit der atmosphärischen Luft mischt und diese explosiv macht (schlagende Wetter, feurige Schwaden). Betritt man derartige, mit dem explosiven Gasgemenge erfüllte Räume mit einem Lichte, so findet Explosion statt, eine Tatsache, die bereits viele Menschenleben gekostet hat. Die gegen diese Eventualität Schutz gewährende Davy'sche Sicherheitslampe wird weiter unten beschrieben werden. In sehr reichlicher Menge und ziemlich rein entwickelt sich ferner das Grubengas aus dem Schlamm stehender Gewässer, in denen organische Substanzen verwesen (daher der Name Sumpfgas). Die Gasblasen, welche aus solchem Schlamm aufsteigen, wenn man ihn mit einem Stocke aufrührt, bestehen im Wesentlichen aus diesem Gase. Auch in allen Erdölgebieten

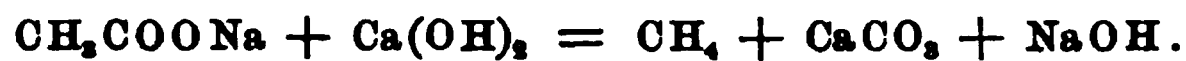
Vor-  
kommen.

Schlagende  
Wetter,  
feurige  
Schwaden  
der Kohlen-  
gruben.

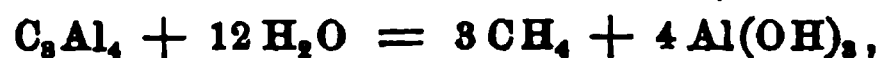
strömt es aus der Erde, so in Pennsylvanien, bei Pechelbronn im Elsass und bei Baku am Kaspischen Meere (heilige Feuer von Surachani). Es bildet sich ferner ganz allgemein bei der Fäulnis, sowie bei der trockenen Destillation organischer, pflanzlicher Stoffe (Erhitzen bei Abschlufs der Luft). Methan ist deshalb auch ein Bestandteil des Leuchtgases aus Holz und Steinkohlen, der Kerzenflammen u. s. w.

Bildung und  
Darstellung.

Methan bildet sich neben Kohlendioxyd bei der künstlichen Gärung der Cellulose und bei vielen anderen unter der Mitwirkung von anaëroben Mikroorganismen erfolgenden Gärungserscheinungen. In reinem Zustande erhält man es durch Überleiten eines Gemenges von Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoffdampf über glühendes Kupfer oder durch Glühen von wasserfreiem Natriumacetat mit gelöschtem Kalk oder Natronkalk <sup>1)</sup>:



Zur Darstellung zersetzt man am bequemsten Aluminiumcarbid im Kipp'schen Apparate mit Wasser:



oder reduziert Jodmethyl bei Gegenwart von Weingeist mit Zinkstaub.

Reinigung.

Die häufigsten Verunreinigungen des Methans sind Wasserstoff und Äthylen. Letzteres kann durchrauchende Schwefelsäure absorbirt werden; den Wasserstoff entfernt man, indem man das Methan zum Schlufs durch ein mit Palladiumasbest gefülltes, auf 100° erhitztes Rohr leitet.

Eigen-  
schaften.

Das Methan bildet ein farbloses und geruchloses Gas, welches nur bei sehr niedriger Temperatur zu einer Flüssigkeit kondensirt werden kann, deren Siedepunkt bereits bei —164° liegt. Bei noch niedriger Temperatur erstarrt das Methan zu einer bei —186° schmelzenden Krystallmasse.

Methan ist entzündlich und verbrennt mit nur wenig leuchtender Flamme. Die Produkte der Verbrennung sind Wasser und Kohlendioxyd. Mit 2 Volumen Sauerstoff vermischt und angezündet, verbrennt es unter heftiger Explosion. Ebenso, jedoch mit geringerer Heftigkeit, explodirt es, wenn es mit 10 Volumen atmosphärischer Luft gemischt wird, welche 2 Volumen Sauerstoff entsprechen. Wenn die beigemengte Luft weniger als das sechsfache, oder mehr als das vierzehnfache Volumen des Grubengases beträgt, so findet eine Explosion nicht statt. Das Grubengas erfordert übrigens zur Entzündung eine hohe Temperatur.

Das Grubengas ist indifferent gegen Pflanzenfarben, kann mit Luft gemengt eingeatmet werden, ohne irgend welche Beschwerden zu verursachen, löst sich in Wasser bei mittlerer Temperatur nicht viel reichlicher als reines Wasserstoffgas, wohl aber bei niedriger; bei +4° nimmt 1 Liter Wasser 49 ccm Methan auf.

<sup>1)</sup> Vergl. wegen der Einzelheiten dieser Darstellungsmethode die Chemische Präparatenkunde (Enke, Stuttgart 1894), Bd. II, S. 25.

Ein Gemenge von 100 ccm Grubengas und 200 ccm Chlorgas, mit einem brennenden Körper berührt, verbrennt unter Bildung von Chlorwasserstoff und Abscheidung von Kohle.

Methan könnte wegen seines niedrigen specifischen Gewichtes zur Füllung von Luftballons an Stelle von Wasserstoff Verwendung finden (S. 113); indessen verdankt doch das hier und da zu diesem Zwecke benutzte magere Leuchtgas seinen Auftrieb mehr dem Wasserstoffgehalte als seinem Methangehalte, der nur etwa 30 Prozent zu betragen pflegt.

Die höheren Kohlenwasserstoffe der Methanreihe sind fest, besitzen die allgemeine Formel  $C_nH_{2n+2}$  und sind um so kohlenstoffreicher, je höher ihr Molekulargewicht ist; mit steigendem  $n$  weichen sie immer mehr von der Zusammensetzung des Methans (74,87 Prozent C, 35,13 Prozent H) ab und nähern sich in ihrer Zusammensetzung derjenigen des Äthylens (85,63 Prozent C, 14,37 Prozent H). Sie bilden einen wichtigen Bestandteil des amerikanischen Erdöls, während sie in den Erdölorten der Alten Welt ganz fehlen oder doch nur in untergeordneter Menge vorkommen<sup>1)</sup>. Sie finden Verwendung bei der Kerzen- und Zündholzfabrikation (S. 329).

### Äthylen, $C_2H_4$ .

*Synonyma: Ölbildendes Gas, Elayl, schweres Kohlenwasserstoffgas, Ätherin, Vinegas.*

Molekulargewicht  $C_2H_4 = 27,84$ . Schmelzpunkt  $-169^\circ$ . Siedepunkt  $105^\circ$ . Gasdichte (Luft = 1) 0,978 (berechnet 0,984). Prozentische Zusammensetzung: 85,63 Prozent Kohlenstoff, 14,37 Prozent Wasserstoff. Zusammensetzung nach dem Volumen: 100 ccm wiegen 0,1267 g und enthalten 202,4 ccm Wasserstoffgas neben 0,1084 g Kohlenstoff.

Das Äthylen ist ein Bestandteil des Gasgemenges in den Kohlen- und des Leuchtgases aus Holz, Harz und Steinkohlen, überhaupt gleich dem Methan ein Bestandteil der durch die trockene Destillation organischer Stoffe erhaltenen gasförmigen Produkte.

Man erhält Äthylengas durch Erhitzen eines Gemenges von konzentrierter Schwefelsäure mit Alkohol:



1650 ccm Weingeist von 96 Prozent werden mit 1450 ccm konzentrierter Schwefelsäure gemischt, so viel reiner Seesand zugegeben, daß ein dicker Brei entsteht und in einem Fünfliterkolben auf dem Gasofen erhitzt. Das unter starkem Aufschäumen entweichende Äthylengas ist mit viel Schwefeldioxyd verunreinigt und wird durch Waschen mit Wasser und mit konzentrierter Natronlauge gereinigt, dann mit konzentrierter Schwefelsäure getrocknet.

<sup>1)</sup> In Indien kommt jedoch auch sehr paraffinreiche Naphta vor.



Sehr reines Äthylen erhält man auch durch Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Äthylenbromid (vergl. S. 411) mit granulirtem Zink.

Eigen-  
schaften.

Das Äthylen ist ein farbloses Gas von eigentümlichem Geruch, nur wenig leichter als atmosphärische Luft. Infolge seines viel höheren Molekulargewichtes unterscheidet es sich von dem Methan nicht nur durch seine grössere Gasdichte, sondern auch durch seine leichte Verdichtbarkeit. Äthylen läßt sich bereits bei  $0^{\circ}$  unter einem Drucke von kaum 45 Atmosphären zu einer Flüssigkeit verdichten, deren Siedepunkt unter gewöhnlichem Drucke bei  $-105^{\circ}$ , unter 10 mm Druck bei  $-150^{\circ}$  liegt. Durch flüssige Luft abgekühlt, krystallisirt das Äthylen und schmilzt bei  $-169^{\circ}$  (Ladenburg). Das specifische Gewicht des flüssigen Äthylens ist sehr stark von der Temperatur abhängig und beträgt bei  $0^{\circ}$  kaum 0,4, beim Siedepunkte 0,57, beim Schmelzpunkte 0,66.

Äthylen  
giebt mit  
Sauerstoff  
und atmo-  
sphärischer  
Luft explo-  
sives Gas-  
gemenge.

Mit einem brennenden Körper berührt, entzündet sich das Äthylen und brennt mit heller, leuchtender, unserer Kerzenflamme gleichender Flamme. Mit Sauerstoff oder atmosphärischer Luft gemengt, giebt es bei einem gewissen Volumverhältnisse ebenfalls ein explosives Gemenge, und zwar bei dem Verhältnisse von 1 Volum Äthylengas und 3 Volumen Sauerstoff, oder 15 Volumen atmosphärischer Luft. Die Explosion ist mit Sauerstoff außerordentlich heftig, und man hat sich daher vor zufälliger Vermengung dieser beiden Gase wohl zu hüten.

In Wasser ist das Äthylengas ziemlich löslich. Bei  $0^{\circ}$  absorbiren 100 ccm Wasser 25,6 ccm Gas, bei  $+20^{\circ}$  aber nur noch 14 ccm, das Gas kann daher bei seiner Bereitung über warmem Wasser aufgefangen werden.

Durch eine stark glühende Röhre geleitet, wird es unter Volumvermehrung in sehr dichte, schwarze Kohle und Wasserstoffgas zerlegt; eine ähnliche Zersetzung erleidet es, wenn man anhaltend elektrische Funken durch dasselbe schlagen läßt. Durch eine schwach glühende Röhre geleitet, wird es in Kohle und Grubengas zerlegt. Dieselbe Zersetzung erfolgt auch beim Anzünden und Brennen des Gases. Es verbrennt dabei nicht unmittelbar zu Wasser und Kohlensäure, sondern zersetzt sich zunächst unter Bildung von Methan und Acetylgas, welches das Leuchten der Flamme bewirkt (siehe unten).

Verhalten  
zu Chlorgas.

Das Äthylengas wird in reichlicher Menge von Schwefelsäureanhydrid und von rauchender Schwefelsäure absorbirt, aber nur sehr langsam und schwierig von gewöhnlicher konzentrirter Schwefelsäure.

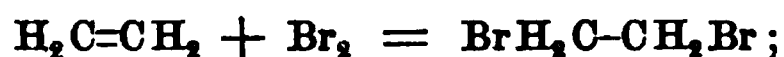
Bleibt es in der Kälte mit dem gleichen Volumen Chlorgas gemischt längere Zeit stehen, so vereinigt es sich mit dem Chlor zu einer flüchtigen, ölartigen Flüssigkeit von ätherischem Geruch. Von dieser Eigenschaft hat es den älteren Namen ölbildendes Gas erhalten. Wird aber ein Gemenge von 100 ccm Äthylengas und 200 ccm Chlorgas



mit einer Flamme berührt, so verbrennt es mit rotem Feuer unter Abscheidung von Kohle und Bildung von Chlorwasserstoff.

Das Äthylen entspricht der Konstitutionsformel  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ . Die beiden Kohlenstoffatome stehen in doppelter Bindung mit einander. Dies bedingt ein charakteristisches Verhalten des Äthylens und aller ihm verwandten Verbindungen gegen die Halogene. Das Äthylen vermag Halogene direkt zu addiren; mit Chlor bildet es das oben bereits erwähnte Öl der holländischen Chemiker (*dutch oil*), jetzt Äthylenchlorid genannt, eine farblose, ätherisch riechende Flüssigkeit vom Siedepunkte  $85^\circ$ , mit Brom das Äthylenbromid (Siedepunkt  $130^\circ$ , Schmelzpunkt  $9,5^\circ$ ):

Äthylen  
ist ein un-  
gesättigter  
Kohlen-  
wasserstoff.



mit Jod das Äthylenjodid,  $\text{JH}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{J}$  (Schmelzpunkt  $82^\circ$ ).

Wie das Äthylengas sich aus Weingeist durch Wasserentziehung bildet, so läßt es sich auch unter Vermittlung von konzentrierter Schwefelsäure wieder mit Wasser zu Weingeist vereinigen. Nachdem man in den fünfziger Jahren des neunzehnten Jahrhunderts erkannt hatte, daß das Äthylen in den fetten Gasen, welche bei der trockenen Destillation der Braunkohle und bei der Paraffindarstellung aus Braunkohlenteer in reichlicher Menge erhalten werden, zu hohen Prozentsätzen vorkommt, bemühte man sich um die Herstellung des sogenannten Mineralspiritus, d. h. um die synthetische Darstellung von Weingeist aus Äthylen. Die glatte Addition des Wassers an Äthylen bietet aber gewisse technische Schwierigkeiten, welche den Mineralspiritus gegenüber dem als landwirtschaftliches Nebenprodukt erhaltenen nicht konkurrenzfähig erscheinen ließen, selbst wenn man als Ausgangsmaterial das damals fast völlig wertlose Äthylengas (Ölgas) der Paraffinfabriken wählte. Neuerdings hat man daran gedacht, Äthylen für Spiritus aus dem Acetylen, welches jetzt billig aus Calciumcarbid gewonnen werden kann, durch Reduktion herzustellen:

Weingeist  
aus Äthylen.

Mineral-  
spiritus.



eine solche Reduktion stellt sich aber praktisch viel zu teuer.

Die Kohlenwasserstoffe der Äthylenreihe leiten sich vom Äthylen durch Ersatz seiner Wasserstoffatome durch Methyl ab. Sie besitzen die Zusammensetzung  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ . Dieselbe Zusammensetzung zeigen auch gesättigte Kohlenwasserstoffe mit ringförmiger Bindung, z. B. die Naphtene, welche einen wesentlichen Bestandteil des Erdöls der Alten Welt ausmachen. Alle diese Kohlenwasserstoffe haben dieselbe prozentische Zusammensetzung wie das Äthylen (85,63 Prozent Kohlenstoff, 14,37 Prozent Wasserstoff). Entsprechend ihrem höheren Kohlenstoffgehalte besitzen sie eine höhere Leuchtkraft, als die in dem amerikanischen Petroleum vorherrschenden Paraffine, bedürfen aber zur rußfreien Verbrennung eines stärkeren Luftzutritts. Ihre Kapillaritätskonstante ist höher als diejenige der Paraffine; daher steigt das

Äthylen-  
reihe.

Naphtene.

Erdöl von Baku schneller in dem Dochte in die Höhe und nährt die Flamme besser als das amerikanische Öl.

## Acetylen, $C_2H_2$ .

*Synonyma: Äthin; Klumegas; Intensivleuchtgas.*

Molekulargewicht  $C_2H_2 = 28,54$ . Dichte (Luft = 1) 0,9056. Prozentische Zusammensetzung: 92,26 Prozent Kohlenstoff, 7,74 Prozent Wasserstoff. Zusammensetzung nach dem Volumen: 100 ccm wiegen 0,1170 g und enthalten rund 100 ccm Wasserstoffgas neben 0,1080 g Kohlenstoff.

Bildung  
und Vor-  
kommen.

Das Acetylen ist ein Bestandteil der Produkte der unvollständigen Verbrennung des Leuchtgases, findet sich auch in kleinen Mengen im Leuchtgase, und in etwas gröfserer in dem äthylenreichen Ölgase. Es bildet sich ferner bei der Zersetzung vieler Metallverbindungen des Kohlenstoffs (Carbide) durch Wasser oder durch verdünnte Säuren.

Darstellung.

Zur Darstellung des Acetylens zersetzt man technisches Calciumcarbid  $CaC_2$  mit Wasser:



Bei der Einwirkung von Wasser auf Calciumcarbid tritt eine sehr erhebliche Erhitzung ein, die Zersetzung verläuft meist ausserordentlich stürmisch und ist daher nicht ganz leicht zu reguliren. Eine gleichmässige und dabei doch sehr reichliche Gasentwicklung erzielt man in dem auf S. 284 für die Darstellung von Salzsäuregas beschriebenen Apparate (Fig. 139). Will man in diesem Apparate Acetylen darstellen, so füllt man die Kugel des Kipp'schen Apparates mit Calciumcarbid, wobei die Carbidstücke aber nicht direkt auf der Glaswandung aufliegen dürfen, da sie sonst durch die Reaktionswärme den Apparat zum Zerspringen bringen würden. Das Unterlegen einer nicht zu dünnen Gummischeibe genügt, um dies zu verhüten. Dann füllt man in den zusammengestellten Apparat so viel Salzwasser, dafs das Carbid noch nicht davon benetzt wird, und läfst nun aus dem Trichterrohre *T* Salzlösung zutropfen. Die Salzlösung wirkt auf das Carbid weniger heftig ein als reines Wasser; noch gleichmässiger geht die Entwicklung mit einer 20- bis 30 prozentigen Zuckerlösung oder mit verdünntem Weingeist von statten.

Apparat von  
Bucher.

Ein wirklich reines Acetylen gas läfst sich jedoch in derartigen Tropfapparaten überhaupt nicht erreichen, da infolge der Abwesenheit überschüssigen Wassers sich dem Gase Ammoniak und Schwefelwasserstoff beismischen und, namentlich bei gröfseren Apparaten, infolge der starken Erhitzung auch Benzol und teerige weitere Polymerisationsprodukte des Acetylens auftreten, worunter namentlich die Leuchtkraft erheblich leidet. Zur technischen Darstellung des Acetylens giebt man daher solchen Apparaten den Vorzug, bei welchen das Carbid in einen grossen Überschufs kalten Wassers eingeführt wird, wobei für Beseitigung des sich bildenden Kalkschlammes Sorge zu tragen ist. In hervorragendem Mafse genügt diesen Bedingungen der Apparat von P. Bucher (Figur 179 und 180). Nachdem das Carbid in groben Stücken in die durchlochte Büchse *f* eingeführt ist, setzt man den Deckel auf und legt die Büchse *f* mit den verlängerten Enden ihrer Achse in die Spiralkrümmungen der knieförmig gebogenen eisernen Arme *x* ein, welche vermittelt einer Kurbel *k* um die Achse *z* drehbar sind. Durch Drehen dieser Kurbel gelangt die Büchse *f* unter Wasser und befindet sich, nachdem die darin enthaltene Luft ins Freie gelangt ist, unter dem

dachförmigen Hohlraum *e*, in dem sich das nunmehr entwickelte Acetylen gas sammelt, um weiter durch das Rohr *r* einem Gasbehälter zugeführt zu werden.

Das so gewonnene Acetylen enthält nur noch Spuren von Ammoniak *Reinigung*, und von Schwefelwasserstoff; aber eine sehr lästige und für die Leuchtkraft

Fig. 179.



*Acetylenentwickler nach Bucher (Seitenansicht).*

schädliche Verunreinigung ist der Phosphorwasserstoff, den man dem vollständig abgekühlten Gase durch ein hinter dem Gasbehälter ein-

Fig. 180.

*Acetylenentwickler nach Bucher (Ansicht von oben).*

geschaltetes kleines Gefäß mit lockerem, trockenem Chlorkalk entzieht. Dem Chlorkalk, wie dies bei der aus Eisenhydroxyd bestehenden Leuchtgasreinigungsmasse früher üblich war, zur Auflockerung Sägespäne zuzusetzen,

ist natürlich ganz unzulässig, da feuchter Chlorkalk sich mit der Lignin-Substanz zersetzt unter Entwicklung von Chlormonoxyd, welches mit Acetylen ein explosives Gasgemenge giebt.

Physikalische Eigenschaften.

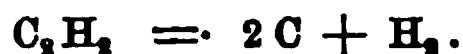
Acetylen ist ein farbloses Gas von eigenartigem Geruch; der Geruch des reinen Gases ist nicht unangenehm, der des phosphorwasserstoffhaltigen ist es natürlich in hohem Grade (vergl. S. 341). Das Gas läßt sich ungefähr unter den gleichen Bedingungen wie Kohlendioxyd verflüssigen; der dazu erforderliche Druck beträgt bei 0° nur 21 1/2 Atmosphären. Dem entsprechend liegt der kritische Punkt des Acetylens etwas höher, als derjenige des Kohlendioxyds, nämlich bei 37°; der kritische Druck beträgt dabei 67 Atmosphären. Das spezifische Gewicht des flüssigen Acetylens beträgt 0,45 bei 0°. Das stark komprimierte Gas giebt ein Absorptionsspektrum, welches sich namentlich durch drei Linien im Orange auszeichnet (Baccei). Das Verhältnis der spezifischen Wärmen (S. 41) beträgt 1,26; ähnlich wie bei Stickoxydul, Ammoniak und Schwefeldioxyd.

Löslichkeit.

Das Acetylengas ist bei Zimmertemperatur ungefähr in dem gleichen Volumen Wasser löslich, es wird daher in Gasbehältern über Salzwasser aufbewahrt. Organische Flüssigkeiten (Chloroform, Benzol, Weingeist, Eisessig, Amylalkohol) lösen das Acetylen noch bedeutend leichter. Ein hervorragendes Lösungsmittel für Acetylen ist aber das Aceton, welches bei 15° unter gewöhnlichem Drucke sein 25 faches Volumen Acetylen aufnimmt. Da die Löslichkeit des Gases nahezu dem Drucke proportional ist, so nimmt ein Liter Aceton bei 12 Atmosphären Druck etwa 300 Liter Acetylengas auf.

Chemische Eigenschaften.

In seinen chemischen Eigenschaften erinnert das Acetylen sehr an einige Verbindungen des Stickstoffs, welche 2 Atome Stickstoff in mehrfacher Bindung enthalten. Im Gegensatze zu dem Methan und dem Äthylen verhält es sich wie eine schwache Säure; seine Wasserstoffatome sind durch Metalle ersetzbar. So wird das Silber und das Quecksilber weiß, das einwertige Kupfer rotbraun gefällt, wenn man in ihre Lösungen Acetylengas einleitet. Außerdem besitzt das Acetylen, wenigstens im komprimierten Zustande, noch eine andere außerordentlich merkwürdige Eigenschaft, die ebenfalls an einige Verbindungen (untersalpetrige Säure, Diazoverbindungen, Stickwasserstoffsäure) erinnert, welche 2 Atome Stickstoff in mehrfacher Bindung enthalten: es ist explosiv, d. h. es vermag sich unter dem Einflusse von Schlag, Stofs, elektrischen Funken und namentlich unter dem Einflusse einer Knallquecksilberzündung spontan unter Licht- und Wärmeentwicklung in seine Bestandteile zu zersetzen:



Explosivität komprimierten Acetylens.

Es liefert dabei sein gleiches Volumen an Wasserstoffgas. Da sich dieses Wasserstoffgas als ein vollkommenes Gas (S. 24) bei gewöhnlicher Temperatur nicht zur Flüssigkeit verdichten läßt (S. 108), so sind Gefäße mit flüssigem Acetylen aus demselben Grunde gefährlich, wie Gefäße

mit flüssigem Schwefelwasserstoffgas; selbst wenn die Zersetzung des flüssigen Acetylens nicht explosionsartig, sondern allmählich erfolgt, muß sie durch den entwickelten Wasserstoffdruck schließlicb zur Zertrümmerung des Gefäßes führen. Gasförmiges Acetylen ist nur dann explosiv, wenn es unter starkem Drucke steht; bei einem Drucke von 2 Atmosphären gelingt es noch, die durch eine kräftige Knallquecksilberexplosion eingeleitete Zersetzung auf das Acetylen gas zu übertragen; unter gewöhnlichem Atmosphärendruck und auch unter einem Drucke von  $1\frac{1}{4}$  Atmosphären ist dies durchaus nicht mehr möglich; es tritt eine lokale Kohleabscheidung ein, aber die Explosionswelle pflanzt sich in dem Gase nicht mehr fort. Beimengungen anderer Gase, z. B. von Äthylen- oder Ölgas, machen das Acetylen auch bei höheren Drucken unempfindlich gegen Knallquecksilberzündungen und andere starke Erschütterungen. Auch die hochprozentigen Lösungen des Acetylens in Aceton sind nicht zur Explosion zu bringen.

Bei der spontanen Zersetzung des Acetylens, die auch beim Durchleiten des Gases durch glühende Röhren stattfindet, tritt Wärmeentwicklung ein. Dieser Umstand erhöht auch die Verbrennungswärme des Acetylens, welche für das Molekül den hohen Wert von 310 Kalorien annimmt (Wasserstoff liefert 69, Kohlenoxyd 68 Kalorien). Läßt man das Acetylen, ohne es mit überschüssigem Sauerstoff zu mischen, an der Luft verbrennen, so tritt ein merkwürdiger Umstand auf, welcher die Wärmeerzeugung stark verringert: ein erheblicher Teil der in dem Acetylenmolekül schlummernden Energie wird in Lichtenergie übergeführt. Auch die spontane Zersetzung des Acetylens in Kohlenstoff und Wasserstoff ist von sehr starker Lichtentwicklung begleitet.

Verbrennungswärme des Acetylens.

Direkte Umwandlung chemischer Energie in Lichtenergie.

Eine unter ganz schwachem Drucke brennende Acetylenflamme ist rötlich trübe und entsendet an ihrer Spitze beständig zarte Rufshäutchen in die Luft; sobald man aber das Gas unter starkem Drucke ausströmen läßt, ist die Flamme sehr hell, völlig rufsfrei und blendendweiß. Gmelin giebt bereits an, daß Klumegas mit sehr hellleuchtender Flamme brennt, ähnlich wie Ölgas. Die außerordentliche Ähnlichkeit des Acetylen gases mit dem Ölgase liegt darin, daß beide Produkte nur in ganz schmal ausgeschnittenen Flachbrennern gebrannt werden können. Der Brenner, aus dem das Acetylen mit heller Flamme brennt, gebraucht nur den zwanzigsten Teil des gewöhnlich gebräuchlichen Gasbrenners, der im Durchschnitt etwa 150 Liter (5 Kubikfuß) Gas in der Stunde verbraucht. Er ist so schmal, daß er vom Leuchtgas nur 7 bis 8 Liter ( $\frac{1}{4}$  Kubikfuß) in der Stunde durchläßt. Andererseits ist es nicht möglich, aus den gewöhnlichen Gasbrennern das Acetylen zu brennen, es lassen sich schon beim Ölgas die gewöhnlichen Brenner nicht benutzen. Nun kommt hinzu, daß die nicht rufsende Flamme des Acetylens nur erzeugt werden kann, wenn wir einen stärkeren Gasdruck haben, als bei Leuchtgas. Einmal ist dieser stärkere Gasdruck schon aus rein theoretischem Grunde notwendig, nämlich während Leuchtgas auf Luft bezogen etwa das halbe Gewicht der Luft hat, hat das Acetylen ungefähr dasselbe spezifische Gewicht wie die Luft, und nach dem durch Bunsen bekannt gewordenen Gesetze der Ausströmungsgeschwindigkeiten der Gase muß das Acetylen unter gleichem Drucke langsamer ausströmen, und zwar würden sich diese Aus-

strömungsgeschwindigkeiten des Acetylengases zu Leuchtgas verhalten wie  $1 : \sqrt{2}$ .

Aber abgesehen davon, braucht man noch einen Überdruck bei Acetylen. Man muß es mit noch größerer Geschwindigkeit ausströmen lassen, als das Leuchtgas, wenn die Leuchtkraft der Acetylenflamme zur vollen Wirkung kommen soll. Druckänderungen wegen der Höhe des Rohrnetzes treten beim Acetylen nicht ein, da sein spezifisches Gewicht sich von demjenigen der Luft nur wenig unterscheidet.

Wenn wir ein gutes Leuchtgas, das 5000 bis 6000 Kalorien pro Kubikmeter ergibt, mit Acetylen mischen, so finden wir eine erhebliche Vermehrung der Leuchtkraft. Das ist aber nur bei bereits gutem Gase der Fall. Wenn wir ein Gas anwenden, das vorwiegend aus Wasserstoff oder Kohlenoxydgas besteht, die beide gar nicht leuchten, so brauchen wir unverhältnismäßig viel Acetylen, um ein gut leuchtendes Gas zu erzielen.

Wenn man z. B. schlechtes Leuchtgas, das den gewöhnlichen Anforderungen einer Leistungsfähigkeit von mindestens 16 Kerzen bei 5 Kubikfuß stündlichem Verbrauch nicht entspricht, sondern nur 13 Kerzen ergibt, durch Zusatz von Acetylen auf die um 4,3 Kerzen höhere Leuchtkraft von 17,3 Kerzen bringen will, bedarf es nach Lewes einer Zugabe von 4 Prozent Acetylen. Diese 4 Prozent oder 0,2 Kubikfuß Acetylen entwickeln aber, für sich verbrannt, eine Stunde lang 9,6 Kerzen Leuchtkraft. Man kommt also wesentlich billiger weg, wenn man Acetylengas für sich verbrennt, entweder rein oder in einer Mischung mit Ölgas (Fettgas). Diese Mischung dient z. B. zur Beleuchtung der Eisenbahnwagen.

Die Explosivität einer Mischung von Acetylengas mit Luft fängt an, wenn man ein Volumen des Gases mit wenigstens  $1\frac{1}{4}$  Volumen Luft gemischt hat, erreicht ihr Maximum bei 12 Volumen Luft und hört auf, wenn das Gas mit 20 Volumen oder noch mehr Luft gemischt ist. In der geeigneten Mischung mit Luft explodiert das Acetylengas erheblich stärker als Leuchtgas.

Konstitu-  
tion des  
Acetylens.

Die hohe chemische Energie des Acetylens, welche sich in seiner großen Verbrennungswärme und in seiner Explosivität zeigt, findet ihre Erklärung durch die eigenartige Konstitution dieses Kohlenwasserstoffs, welche an diejenige der Diazoverbindungen (S. 145 und 175) erinnert. Während bei dem Methan alle vier Affinitäten des Kohlenstoffatoms mit Wasserstoff gesättigt sind, ist das Acetylen, in noch viel höherem Maße wie das Äthylen, als eine ungesättigte Verbindung zu bezeichnen. Jedes seiner beiden Kohlenstoffatome ist nur mit einem einzigen Wasserstoffatom verbunden und wir müssen daher zwischen den beiden Kohlenstoffatomen eine dreifache Bindung annehmen:



Dem entsprechend vermag das Acetylen vier Atome Chlor, Brom, Jod oder Wasserstoff zu addieren.

Polymerisa-  
tion des  
Acetylens.

Die geringe Stabilität der dreifachen Kohlenstoffbindung des Acetylens ergibt sich unter Anderem auch daraus, daß sich das Gas beim Erhitzen polymerisiert. Dabei bildet sich aus drei Molekülen Acetylen ein Molekül Benzol  $\text{C}_6\text{H}_6$  nach der Gleichung:



daneben entsteht immer auch Naphtalin  $\text{C}_{10}\text{H}_8$ . Das Benzol siedet bei  $79^\circ$  und schmilzt bei  $+3^\circ$ , hat eine Molekularwärme von  $37\frac{1}{2}$



(Naphtalin 51½, Metalle und permanente Gase 6,4), ist sehr flüchtig und leicht löslich in gasförmigen Kohlenwasserstoffen. Bei der Erhitzung verwandelt es sich teilweise in Acetylen zurück und seine Anwesenheit ist daher ebenfalls sehr wichtig für die Leuchtkraft von Gasen. Das Steinkohlengas verdankt seine Leuchtkraft im wesentlichen dem Gehalte an Benzol; man bestimmt das Benzol im Leuchtgas durch Abkühlen auf niedere Temperatur (— 20° oder besser — 80°) und Wägen des auskrystallisierten Benzols.

Benzol im Leuchtgas.

Dafs bei der Zersetzung der Steinkohle durch Hitze ein brennbares Gas auftritt, fand Becher 1680 und Clayton 1739; die ersten Versuche, diese Thatsache praktisch zu verwerten, wurden 1786 von Lord Dundonald gemacht. Der eigentliche Erfinder der noch heute gebräuchlichen Apparate zur Leuchtgaserzeugung aus Steinkohlen ist aber Murdoch (1792 bis 1796) und sein Schüler Clegg. 1798 wurde die Boulton-Watt'sche Spinnerei in London mit Gas beleuchtet, 1812 wurde das Gas in London bereits zur Strafsenbeleuchtung angewendet. In Paris wurde die Gasbeleuchtung 1815 einzuführen begonnen, in Deutschland waren die ersten grofsen Städte, in denen die Gasbeleuchtung eingeführt wurde, Berlin und Leipzig. Lampadius hatte aber schon 1811 Freiberg mit Steinkohlengas beleuchtet.

Geschichte des Leuchtgases

Das Acetylen wurde im Jahre 1836 entdeckt. Bei der Bereitung des Kaliums aus Ätzkali und Kohle bildet sich als Nebenprodukt Kaliumcarbid (vergl. bei Kalium), welches mit Wasser Acetylen entwickelt. Weil dieses Gas somit als Nebenprodukt bei der Kaliumbereitung gewonnen war, so nannte man es Klumegas. Denn durch Umstellung der Buchstaben des Wortes Kalium ergibt sich das Wort Klumia, welches zu Klume abgekürzt wurde. Später hat sich der Name Acetylen dafür eingebürgert.

und Acetylen.

Wöhler erhielt das Klumegas oder Acetylengas auf einem neuen Wege, nämlich durch Einwirkung von Wasser auf das von ihm entdeckte Calciumcarbid, eine Kohlenstoffverbindung des Metalles der Kalkerde. Obwohl das Verfahren von Wöhler zur technischen Darstellung des Calciumcarbids gänzlich ungeeignet war, so haben doch im Laufe der Jahre die Carbide der Alkalierdmetalle bei der Erzeugung und Verwertung des Acetylens eine sehr wichtige Rolle gespielt.

So lange man vom metallischen Calcium ausging, wie der deutsche Entdecker des Calciumcarbids, war an eine technische Verwertung nicht zu denken. Leichter zugänglich wurde aber dieses Produkt durch die Arbeiten der französischen Forscher Maquenne, Travers und Moissan. Während Maquenne und Travers metallisches Magnesium zu Hülfe nahmen, ging Moissan 1892 zufällig von billigen Materialien aus, indem er in seinem kleinen elektrischen Ofen Ätzkalk und Kohle zusammenschmolz, die nach der Gleichung  $\text{CaO} + 3\text{C} = \text{CaC}_2 + \text{CO}$  reagiren. Aber Moissan ahnte selbst nicht, dafs er mit dieser Reaktion die technische Methode der Herstellung des Acetylens entdeckt hatte. Es ist eine eigentümliche Verknüpfung der Nationen, dafs der Körper, der von einem Deutschen entdeckt war, und dessen ausgiebige Darstellungsmethode von einem Franzosen gefunden wurde, in Amerika zum ersten Male technisch dargestellt wurde (vergl. bei Calciumcarbid). Willson gebührt das unbestreitbare Verdienst, nachgewiesen zu haben, dafs sich Acetylen aus auf elektrischem Wege erzeugtem Calciumcarbid zu einem erstaunlich billigen Preise herstellen läfst. 1894 suchte er in Gemeinschaft mit Dickerson die Acetylenbeleuchtung einzuführen. Die Weiterentwicklung dieser Industrie ist namentlich der deutschen Apparatentechnik zu danken.

Das Acetylen findet eine sehr vielseitige Verwendung als Energiequelle, speciell zur Erzeugung von Lichtenergie, aber auch als Intensiv-

Verwendung.



Nachweis.

heizgas für Gasmotoren und für Auerbrenner. Ferner dient das Acetylen in der analytischen Chemie zweckmäßig zur Fällung des Kupfers aus seinen Lösungen. Zum Nachweis des Acetylens bedient man sich einer 2 prozentigen Lösung von Cuprinitrat (1 g), welche man mit Hydroxylaminsalz (3 g) und 20 prozentigem Ammoniak (4 ccm) versetzt hat (Ilosvay). Bezüglich der quantitativen Bestimmung des Acetylens vergl. bei Calciumcarbid.

Physiologische Eigenschaften der Kohlenwasserstoffe.

Während das Methan physiologisch indifferent ist, hat das Äthylen und das Acetylen, in größerer Menge der Atemluft beigemischt, berauschende und betäubende Eigenschaften. Die Wirkungen pflegen aber in frischer Luft schnell zu verschwinden und sind nicht zu vergleichen mit den verhängnisvollen Wirkungen des Kohlenoxyds. Die giftigen Eigenschaften unreinen Acetylens sind wohl wesentlich auf Rechnung des Phosphorwasserstoffs zu setzen, der aber wegen seines knoblauchartigen Geruches nicht leicht freiwillig eingeatmet wird.

### Theorie der Flamme.

Theorie der Flamme.

Grubengas und Äthylengas sind Bestandteile des Leuchtgases aus Holz, Steinkohlen, Harz u. s. w. Dieselben Gase werden auch bei der trockenen Destillation organischer Körper und bei ihrer allmählichen Verbrennung, wie dieselbe in unseren Lampen und Kerzen stattfindet, gebildet. Verbrennung an der Luft ist bekanntlich Oxydation unter Licht- und Wärmeentwicklung. Die Bestandteile unserer Leuchtstoffe und der Materialien zur Bereitung von Leuchtgas sind vorzugsweise Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff. Verbrennen sie, so wird in letzter Instanz ihr Kohlenstoff zu Kohlensäure und ihr Wasserstoff zu Wasser oxydiert; allein bevor diese Endprodukte gebildet werden, bilden sich, namentlich bei unvollkommenem Luftzutritt, verschiedene intermediäre Produkte, worunter eben die Kohlenwasserstoffe, und von der Gegenwart derartiger brennbarer Gase ist die Verbrennung organischer Körper mit Flamme abhängig.

Wenn ein Körper bei seiner Verbrennung weder brennbare Gase liefert, noch selbst durch die bei der Verbrennung erzeugte Hitze gasförmig wird, so kann er nicht mit Flamme brennen, er wird nur glühen. Dies ist bei der Kohle und dem Eisen der Fall. Die Kohle verflüchtigt sich bei keiner bekannten Temperatur, und die durch die Verbrennung der Kohle bei nicht zu hoher Temperatur (vgl. S. 403) gebildete Kohlensäure ist kein brennbares, sie ist ein vollständig verbranntes Gas; das bei der Verbrennung des Eisens, eines feuerbeständigen Körpers, gebildete Eisenoxyduloxyd ist ebenfalls ein feuerbeständiger, starrer Körper. Dagegen brennen alle entzündlichen Gasarten mit Flamme, sowie alle Körper, welche entweder bei der durch ihre Verbrennung erzeugten Hitze selbst gasförmig werden, oder gasförmige, noch weiter brennbare intermediäre Verbrennungsprodukte liefern. Der Wasserstoff, als ein brennbares Gas, brennt mit Flamme, ebenso aber auch der Phosphor und der Schwefel, weil diese letzteren Körper bei ihrer Verbrennung selbst gasförmig werden; das Zink, ein flüchtiges Metall, brennt mit Flamme, nicht weil es der geschmolzene oder flüssige Teil desselben ist, welcher brennt, sondern der durch die Hitze in Gas verwandelte. Öl, Talg, Holz brennen

mit Flamme, weil sich beim Erhitzen dieser Leuchtstoffe brennbare Gasarten entwickeln, worunter namentlich Grubengas und Äthylengas. Der Unterschied zwischen einem Körper, der beim Brennen bloß glüht, und einem anderen, welcher mit Flamme brennt, besteht also nur darin, daß im ersteren Falle ein starrer Körper, im letzteren aber ein entwickeltes Gas brennt.

Glühende, reine Gase brennen mit wenig sichtbarer, schwach leuchtender Flamme; so ist die reine Wasserstoffgasflamme kaum sichtbar, und die des Weingeistes im Sonnenlichte vollkommen unsichtbar.

Da jede Flamme ein brennendes Gas ist, so ist jede Beleuchtung am Ende Gasbeleuchtung. Das der eigentlichen Gasbeleuchtung Eigentümliche liegt daher nur darin, daß bei der Kerzen- und Lampenbeleuchtung in dem brennenden Teile des Doctes das Leuchtgas erzeugt und beinahe in demselben Augenblicke hier auch verbrannt wird, während bei der Gasbeleuchtung die Erzeugung und die Verbrennung des Gases nach Ort und Zeit geschieden sind.

An einer Kerzenflamme (Figur 181) kann man drei Teile unterscheiden: einen inneren Teil *aa'*, den Kern, der dunkel ist und so gut wie nicht leuchtet; er enthält die gas- und dampfförmigen Zersetzungsprodukte der durch den Docht aufgesogenen Leuchtstoffe; eine diesen Kern umgebende stark leuchtende Hülle *efg*, in welcher die teilweise Verbrennung der im Kern aufsteigenden Gase vor sich geht; vom Äthylengase, sowie von den dampfförmigen Kohlenwasserstoffen verbrennt hier vorzugsweise der leichter verbrennliche Wasserstoff, wobei intermediär Acetylen gebildet wird, welches sich unter intensiver Lichtentwicklung wieder zersetzt und dadurch das Leuchten dieses Teiles der Flamme bedingt. In dem äußersten und dritten Teile der Flamme, dem sogenannten Saume *bcd*, wo der Sauerstoff der atmosphärischen Luft von allen Seiten Zutritt findet, findet die vollständige Verbrennung des ausgeschiedenen Kohlenstoffs statt. Dieser Teil der Flamme leuchtet deshalb auch wenig, ist aber am heißesten.

Fig. 181.

Durchschnitt einer  
Kerzenflamme.

*aa'* dunkler Kern; *efg*  
leuchtende Zone; *bcd*  
blauer Saum.

H. Davy hat die Theorie aufgestellt, daß das Leuchten der Flamme bedingt sei durch das Vorhandensein fester, glühender, nicht flüchtiger Partikelchen in der Flamme. Diese Theorie des Leuchtens der Flammen ist aber nicht für alle Fälle zutreffend. So brennen z. B. Arsen und Antimon im Chlorgase mit leuchtender Flamme, obgleich die Verbrennungsprodukte, in diesem Falle Chlorarsen und Chlorantimon, in der Hitze dampfförmig sind. Die Leuchtkraft und die Temperatur eines brennenden Gases wird auch durch seine Dichtigkeit wesentlich beeinflusst. So brennt Wasserstoff unter starkem Drucke mit hell leuchtender Flamme, während umgekehrt Kerzen auf dem Montblanc (sonach unter sehr vermindertem Luftdrucke) mit sehr geringer Helligkeit brennen. Andererseits kann Verminderung der Leuchtkraft nicht nur die Folge gesteigerter Oxydation sein, sondern sie kann auch durch Beimischung indifferenter Gase und Dämpfe: der Kohlensäure, des Stickstoffs, des Chlorwasserstoffs, ja selbst des Wasserdampfes, und

Theorie des  
Leuchtens.

die dadurch bedingte Verdünnung und Abkühlung hervorgerufen sein. Wir haben also festzuhalten, daß nur ganz bestimmte, mit großer Energie verlaufende chemische Prozesse, wie z. B. die Spaltung des Acetylenmoleküls, des Phosphor- und des Arsenmoleküls eine erhebliche Ausbeute an Lichtenergie liefern und daß für die leuchtende Flamme praktisch das Acetylen und das ihm nahe verwandte Benzol die wesentlichsten Lichtquellen sind.

Farbige  
Flammen.

Eine sehr merkwürdige Eigenschaft besitzt die durch Mischung von Luft mit einem brennbaren Gase erhaltene heiße, nichtleuchtende Flamme, wie wir sie an jedem Bunsenbrenner (vergl. S. 428) beobachten. Mit Hilfe einer solchen nichtleuchtenden Flamme kann man nicht nur feste unschmelzbare Substanzen zu lebhafter Lichtemission bringen (Auerlicht), sondern man kann der an sich nichtleuchtenden Bunsenflamme auch durch Einbringen von verdampfenden Metallen oder Metallsalzen eine bestimmte Färbung erteilen. In diesem Falle lösen die in der Bunsenflamme vor sich gehenden chemischen Prozesse anscheinend in den Metallatomen Schwingungen aus, welche in ihrem Rhythmus mit dem Rhythmus gewisser Lichtwellen übereinstimmen und daher auf den Lichtäther übertragen werden. Da die Art dieser Schwingungen von der Natur des erregten Atoms abhängig ist, so zeigt ein derartiges Licht (im Gegensatze zu weißem Glühlicht) eine ganz bestimmte Farbe, die für die Natur des Atoms charakteristisch ist. Im Spektrum zeigen sich dann eigentümliche helle, scharf begrenzte Linien.

Spektro-  
skop.

Zur Beobachtung farbiger Flammen (Spektralanalyse) benutzt man das Spektroskop (Figur 182 und 183).

Auf der Mitte der kreisförmigen Platte (Figur 182) ist das Prisma *P* befestigt. *B* ist das (astronomische) Beobachtungsrohr, *A* ist ein Fernrohr, dessen Okular herausgenommen und durch einen senkrechten Spalt ersetzt ist, dessen Breite durch eine Schraube reguliert werden kann. Durch diesen Spalt treten die Strahlen der Flamme, die hinter demselben mit einer Bunsen'schen Gaslampe hervorgerufen wird, in deren nichtleuchtenden Teil man an der Öse eines Platindrahtes die Substanzen bringt, deren Flammenspektrum untersucht werden soll. Das Rohr *C* trägt die photographische Abbildung einer Millimeterskala, die mit Stanniol so weit gedeckt ist, daß nur der schmale Streifen, auf dem die Teilstriche und die Zahlen sich befinden, sichtbar ist. Diese Skala wird durch eine dicht dahinter aufgestellte Lampenflamme erleuchtet. Die Achsen der Rohre *B* und *C* gehen auf die Mitte der einen Prismenfläche und sind gegen diese gleich geneigt, die Achse von *A* geht auf die Mitte der anderen Prismenfläche. Infolge dieser Stellung erscheinen die durch Brechung des von *A* kommenden, gefärbten Lichtes entstehenden Spektren, und das durch totale Reflexion entstehende Spiegelbild der in *C* befindlichen Skala an einem und demselben Orte, so daß die Stellung und gegenseitige Entfernung der Spektrallinien unmittelbar auf der Skala abgelesen werden können. Die Flammenspektren sind dadurch charakterisiert, daß die Linien darin eine unveränderliche, bestimmte Lage haben.

Zwei verschiedene Spektren können mittels der durch Figur 183 erläuterten Einrichtung über einander gleichzeitig dargestellt und verglichen werden. Vor der unteren Hälfte des Spaltes befindet sich nämlich das Vergleichsprisma *ab*, durch welches man vermöge totaler

Reflexion von der Seite her Licht einfallen läßt. Durch die obere Hälfte des Spaltes fällt dagegen Licht von einer anderen Lichtquelle direkt ein.



Fig. 182.

## Spektroskop.

A Spaltrohr für den Lichteintritt; B Beobachtungsfernrohr; C Skalenrohr.

Das Spektroskop dient in der analytischen Chemie, wo es die Erkennung von vielen Elementen selbst in äußerst geringen Mengen gestattet. Cäsium, Rubidium, Thallium, Indium sowie die Edelgase (S. 208) sind durch das Spektroskop entdeckt worden, seitdem Bunsen und Kirchhoff im Jahre 1859 die Spektralanalyse begründet haben. Die gelbe Flamme des Natriums gestattet noch  $\frac{1}{3000000}$  mg Natrium zu erkennen, und wir haben auf S. 218 gesehen, daß die Intensität des Heliumspektrums eine noch erheblich größere als diejenige des Natriumspektrums ist. An derselben Stelle ist bereits besprochen worden, in welcher Weise man die Helium-

Fig. 183.

Spalt mit Schraube und Vergleichsprisma für das Spektroskop.

atome zur Lichtemission bringt: man bedient sich bei dem Helium wie bei allen anderen Gasen nicht der chemischen Erregung durch die Bunsenflamme, sondern der elektrischen Erregung im Plückerrohr.

Der Laie kennt die Röhren, in welchen verdünnte Gase durch elektrische Entladung zur Lichtemission angeregt werden, in phantastischen Formen als Geißler'sche Röhren. Das Plückerrohr ist ein ebensolches Rohr, aber von rationeller Form (vergl. die Abbildung auf S. 210): die Verengerung des Rohres in seiner Mitte bewirkt hier eine für die Beobachtung im Spektroskop sehr willkommene Lichtkonzentration.

Auch bei den Metallen benutzt man mitunter statt der chemischen Erregung in der Bunsenlampe die elektrische Erregung (Funkenspektrum). Die Funkenspektren sind zum Teil außerordentlich linienreich (z. B. beim Eisen). Durch die Spektralanalyse läßt sich auch mit großer Wahrscheinlichkeit die Zusammensetzung der Sonne und aller anderen Himmelskörper, welche uns eigenes Licht zusenden, bestimmen, indem wir auf ihnen eine mehr oder minder große Anzahl der uns durch ihr irdisches Vorkommen bekannten Elemente wiederfinden.

Absorp-  
tionsbänder.

Auch zusammengesetzte Stoffe können spektroskopisch untersucht werden, wenngleich freilich hier die Resultate meist bei weitem nicht so scharf sind, wie bei der spektroskopischen Elementaranalyse. Ein kontinuierliches Spektrum, welches eine gewöhnliche Beleuchtungsflamme liefert, erleidet oft ganz charakteristische Veränderungen, wenn man zwischen die Flamme und den Spektralapparat Lösungen gefärbter Stoffe, z. B. Blut, in Glasgefäßen in nicht zu dicker Schicht einschaltet. Man beobachtet dann nämlich kein kontinuierliches Spektrum mehr, sondern an einzelnen Stellen desselben dunkle Streifen (Absorptionsstreifen, Spektralbänder), welche durch Lichtabsorption der Lösung hervorgerufen werden. Diese Streifen sind durch ihre Zahl, Breite, Begrenzung, und durch ihre unveränderliche Lage für die betreffenden Farbstoffe charakteristisch, und so wie dies auch für die hellen Linien der Spektren glühender Gase und Dämpfe gilt, kann auch ihre Lage durch Vergleichung mit der Lage der Fraunhofer'schen Linien des Sonnenspektrums genau bestimmt werden. Auch farblose Lösungen, wie solche von Didym- und Erbiumsalzen, geben zuweilen Absorptionsbänder.

Verwen-  
dung farbi-  
ger Flam-  
men.

Das farbige Licht, welches die Elementaratome in der Flamme zum Teil sehr reichlich emittieren, findet Verwendung in der Feuerwerkerei. Man benutzt namentlich die dem Natrium (gelb), Kalium (violett), Baryum (gelbgrün), Strontium (purpurrot), Bor (saftgrün), Kupfer (blaugrün) zukommenden Farben, indem man den Zündsätzen Kochsalz, Salpeter, Baryumnitrat, Strontiumnitrat, Borsäure oder Kupferchlorid beimengt.

## Photometrie.

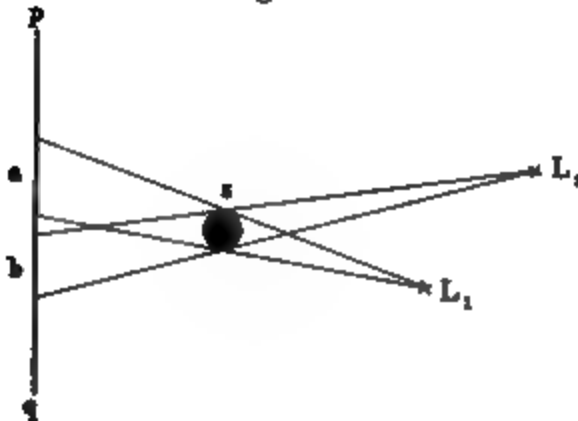
Licht-  
messung mit  
dem Photo-  
meter.

Alle Helligkeitsmessungen müssen mittels des Auges vorgenommen werden. Das Auge ist jedoch nicht imstande, unmittelbar zu beurteilen, wie viel mal eine Lichtquelle heller ist als die andere, wohl aber vermag es mit relativ großer Genauigkeit anzugeben, wann zwei neben einander liegende, gleichmäßig beleuchtete Flächen gleich hell erscheinen. Es müssen demnach alle photometrischen Apparate so eingerichtet werden, daß auf irgend eine Weise die Helligkeiten, welche die beiden mit einander zu vergleichenden Lichtquellen auf zwei benachbarten Flächen erzeugen, einander gleich gemacht werden.

Die Photometer zerfallen je nach den Mitteln, welche zur Veränderung der Helligkeiten benutzt werden, in verschiedene Klassen. Die meisten im Gebrauche befindlichen Photometer beruhen auf der Benutzung des photometrischen Grundgesetzes, daß die Helligkeit mit dem Quadrate der Entfernung abnimmt. Dieses Gesetz sagt aus, daß eine Lichtquelle, die auf einer Fläche in der Entfernung 1 die Hellig-

Fig. 185.

Fig. 184.



Photometer von Rumford.

Papierscheibe  
zum Photometer von  
Bunsen.

A ist durch Bestreichung  
mit einer Lösung von  
Walrat in Benzol durch-  
scheinend gemacht.

keit 1 erzeugt, auf der nämlichen Fläche in der Entfernung 2 die Helligkeit  $\frac{1}{4}$ , in der Entfernung 3 die Helligkeit  $\frac{1}{9}$  und allgemein in der Entfernung  $r$  die Helligkeit  $\frac{1}{r^2}$  erzeugt. Von den dieses Grundgesetz benutzenden Photometern sind die einfachsten diejenigen von Rumford und von Bunsen.

1. Das Photometer von Rumford. Die beiden Flammen  $L_1$  und  $L_2$  (Figur 184) werfen neben einander auf die weiße Wand  $pq$  zwei Schatten  $a$  und  $b$  des undurchsichtigen Stabes  $s$ .

Die weiße Wand ist also im allgemeinen von den beiden Lichtquellen zugleich beleuchtet; ausgenommen sind jedoch erstens die Stelle bei  $a$ , welche nur von  $L_2$ , und zweitens die Stelle bei  $b$ , welche nur von  $L_1$  Licht erhält. Es wird nun eine der beiden Lichtquellen so lange verschoben, bis beide Schatten gleich stark erscheinen. Alsdann ist

$$L_2 = \frac{r_2^2}{r_1^2} \cdot L_1,$$

wenn  $r_1$  und  $r_2$  die Entfernungen der Lichtquellen  $L_1$  und  $L_2$  von  $b$  und  $a$  bezeichnen. Ist beispielsweise  $L_1$  eine Kerze, welche 1 m von  $b$  entfernt ist, und wurde  $r_2 = 4$  m gefunden, so ergibt sich  $L_2$  zu 16 Kerzen.

2. Das Photometer von Bunsen besteht im wesentlichen aus einem Papierschirm, in dessen Mitte sich ein Fettfleck befindet (Fig. 185). Es erscheint alsdann der Fleck hell auf dunklem Grunde, wenn sich der Schirm zwischen Auge und Lichtquelle befindet, weil der Fettfleck





bei welchem ein elliptischer Fleck auf hellem oder dunklem Grunde durch die Einstellung des Apparates zum Verschwinden gebracht wird; b) ein Kontrastphotometer, bei welchem zwei trapezförmige Felder auf gleiche Helligkeit einzustellen sind.

4. Eine besondere Bequemlichkeit bietet das Milchglasplatten-photometer von Leonhard Weber dadurch, daß es wie ein Fernrohr auf die zu untersuchende Lichtquelle oder helle Fläche gerichtet werden kann.

L. Weber's  
Photometer.

Die Einstellung erfolgt so, daß ein kreisförmiges und ein ringförmiges Feld auf gleiche Helligkeit gebracht wird. Ist dies infolge qualitativer Verschiedenheit der verglichenen Lichtquellen nicht ohne weiteres möglich, so bestimmt man mit Hilfe farbiger Gläser die Intensität der zu prüfenden Lichtquelle im Rot und im Grün und berechnet daraus die mittlere Intensität nach einer empirischen Tabelle. Als Vergleichslicht ist von L. Weber eine Benzinlampe empfohlen worden; da Benzin aber kein chemisch einheitlicher Körper ist, so ändert sich die Helligkeit einer solchen Lampe mit der Brenndauer. Die Amylacetatlampe nach Hefner-Alteneck (Figur 187) leidet unter diesem Übelstande nicht und dient noch ganz allgemein als Lichteinheit, obwohl sie sich infolge ihres bräunlichen Lichtes zur Messung moderner weißer Lichtquellen wenig eignet, wie folgende spektrophotometrische Bestimmungen der Intensitäten zeigen.

*Amylacetat als Normallicht.*

Farbe	Hefnerlicht	Acetylen	Argandbrenner	Auerlicht
Rot . . . . .	1,00	0,69	0,92	0,71
Orange . . . . .	1,00	0,82	0,93	0,82
Gelb . . . . .	1,00	1,00	1,00	1,00
Grün . . . . .	1,00	1,15	1,07	0,99
Blau . . . . .	1,00	1,38	1,75	1,27
Violett . . . . .	1,00	1,30	1,75	2,25

Am besten eignet sich als Normallicht die Acetylenflamme, weil sie besonders reich ist an den Strahlen mittlerer Brechbarkeit, welche das Auge am schärfsten wahrzunehmen und zu unterscheiden vermag (Erdmann).

*Acetylen als Normallicht.*

Farbe	Acetylen	Hefnerlicht	Argandbrenner	Auerlicht
Rot . . . . .	1,00	1,45	1,34	1,03
Orange . . . . .	1,00	1,22	1,13	1,00
Gelb . . . . .	1,00	1,00	1,00	1,00
Grün . . . . .	1,00	0,87	0,93	0,86
Blau . . . . .	1,00	0,72	1,27	0,92
Violett . . . . .	1,00	0,77	1,35	1,73

Will man sich des Acetylens als Vergleichslicht bedienen, so benutzt man keine Zweilochbrenner (vergl. S. 454), sondern läßt das Gas einem glatt abgeschnittenen Thermometerrohr von 0,05 mm lichter Weite und 15 cm Länge entströmen.

Berechnet man nach den photometrischen Messungen, ohne Rücksicht auf die Qualität, die Preise für einstündigen Gebrauch einer Lichtquelle von 16 Normalkerzen (Hefnerkerzen), so kommt man ungefähr zu folgenden Ergebnissen:

1. Steinkohlengas, Glühlicht . . . . .	0,60 Pfg.
2. Elektrisches Bogenlicht . . . . .	0,67 "
3. Petroleumglühlicht . . . . .	0,75 "
4. Gasolengas, Glühlicht . . . . .	0,80 "
5. Gas selbst erzeugende Lampen, Glühlicht .	0,85 "
6. Acetylengaslicht . . . . .	1,00 "
7. Gewöhnliche Petroleumlampe . . . . .	1,15 "
8. Spiritusglühlicht . . . . .	1,50 "
9. Petroleum-Blitzbrenner . . . . .	1,50 "
10. Steinkohlengas, Schnitt- oder Breitbrenner	2,88 "
11. Gasolengas, Schnitt- oder Breitbrenner . .	3,00 "
12. Elektrisches Glühlicht . . . . .	3,80 "

Elektrisches Glühlicht ermöglicht kaum eine Farbenunterscheidung und steht daher auch in der Qualität an letzter Stelle; dazu kommt noch, daß es wegen seiner großen Feuergefährlichkeit (Kurzschlüsse) für Läden und Wohnräume trotz der bequemen Handhabung nicht empfohlen werden kann. Ob das Nernstlicht in dieser Richtung eine Änderung bewirken wird, bleibt abzuwarten. In der Qualität ist an erster Stelle das Acetylenlicht zu nennen, welchem auch eine ausgezeichnete Verteilbarkeit in kleine Einzellichtquellen eigen ist; danach kommt das Auerlicht in allen seinen Formen und für große Lichtquellen das elektrische Bogenlicht.

### Über Brenner, Öfen, Heizgase und sonstige Heizmaterialien.

Flammen  
gehen nicht  
durch feine  
Metalldraht-  
gewebe.

Flammen gehen nicht durch feine Metalldrahtgewebe, weil der Verbrennungsprozess stets eine gewisse Temperatur, die sogenannte Verbrennungstemperatur, zu seiner Unterhaltung voraussetzt. Während des Durchganges durch die Maschen des stark wärmeleitenden und wärmeausstrahlenden und folglich abkühlenden Metalles wird die Temperatur der Flamme unter die Verbrennungstemperatur erniedrigt, der Verbrennungsprozess wird daher unterbrochen, und das Gas, welches die Flamme bildete, geht unverbrannt durch das Metallnetz. Hierauf gründet sich die Davy'sche Sicherheitslampe oder Grubenlampe, welche bei richtigem Gebrauche gegen die Explosionen schützt, welche in Kohlengruben stattfinden, wenn man mit explosiven Gasgemengen gefüllte Schächte mit einem brennenden Lichte betritt.

Die Davy'sche Sicherheitslampe, Figur 188 und 189, ist eine einfache Öllampe, die von einem Drahtgewebe umschlossen ist, welches auf den Quadratcentimeter 114 bis 117 Maschen enthält.

Betritt der Arbeiter mit der Lampe einen Raum, worin sich schlagende Wetter befinden, so gelangt natürlich das explosive Gas-

Fig. 190.

Fig. 188.

Fig. 189.

*Davy'sche Sicherheitslampe.*

*Eine Flamme wird durch ein Drahtgewebe aufgehalten.*

gemenge ganz ungehindert in das Innere der Lampe und entzündet sich hier an der Lampenflamme. Dabei zeigt sich im Inneren der Lampe eine blaue Flamme, oder die Flamme verlängert sich, diese Flamme aber pflanzt sich nicht nach außen fort, weil sie beim Durchgange durch die Maschen des Metallnetzes so sehr abgekühlt wird, daß sie erlischt. Zeigt sich im Inneren der Grubenlampe die blaue Flamme, so muß sich der Arbeiter alsbald entfernen, da, wenn der Draht durch die Flamme im Inneren sehr heiß und glühend wird, seine abkühlende Wirkung natürlich verloren geht, und sich dann die Entzündung nach außen fortpflanzen könnte.

Zur Erläuterung der Theorie der Davy'schen Sicherheitslampe dienen folgende Versuche:

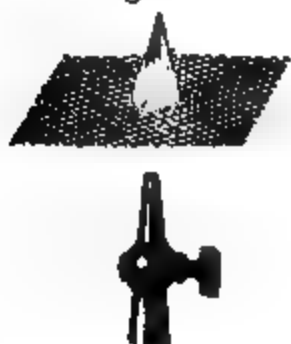
Man hält in die leuchtend gemachte Flamme der Bunsen'schen Gaslampe, auch wohl einer Öl- oder Petroleumlampe oder einer Kerze, ein Stück eines Metalldrahtgewebes. Die Flamme geht durch letzteres nicht durch, sondern wird unterbrochen, und oberhalb desselben erhebt sich nun eine Rauchsäule. Figur 190 versinnlicht das Experiment.

Versuche zur Erläuterung der Davy'schen Sicherheitslampe.

Hält man über den Brenner einer Gaslampe, ein paar Centimeter von demselben entfernt, ein Stück eines Metalldrahtgewebes und entzündet das durch dasselbe strömende Gas oberhalb desselben, so brennt es hier, die

Flamme setzt sich aber nicht durch das Drahtnetz hindurch zur Ausströmungsöffnung fort, sondern brennt nur oberhalb desselben (Fig. 191).

Fig. 191.



Die Flamme geht nicht durch ein Drahtnetz.

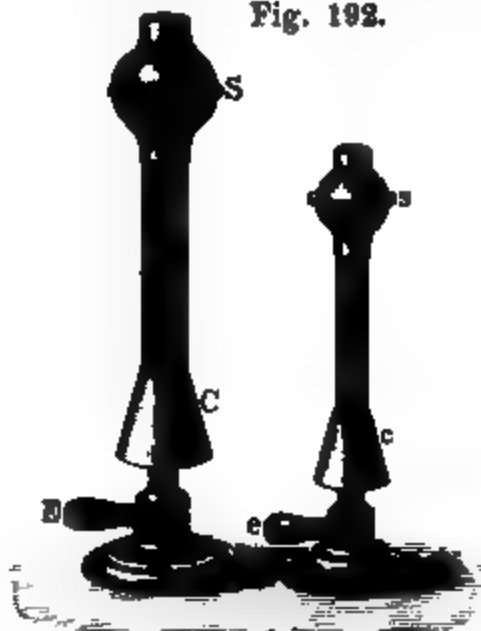
Bunsen-  
brenner.

Die wirklich schützende Wirkung der Sicherheitslampe lässt sich sehr bequem auf folgende Weise zeigen:

Man stellt eine große Glasglocke, mit der Öffnung nach oben, auf ein passendes Stativ, und gießt in dieselbe etwas Äther. Der Ätherdampf bildet mit der Luft ein explosives Gemenge, und senkt man nun einen an einem Drahte befestigten brennenden Wachstock in die Glocke, so entzündet sich das Gasgemenge. Senkt man aber nicht einen Wachstock, sondern die angezündete Davy'sche Sicherheitslampe in die Glocke, so verbrennt das explosive Gemisch nur innerhalb der Lampe, was man an dem Flackern und der Verlängerung der Flamme der Lampe und dem allmählichen Glühendwerden des Drahtgewebes erkennt.

Der gebräuchlichste Heizapparat für das Laboratorium ist der Bunsenbrenner, welcher seit der Einführung des Auerlichtes auch

Fig. 192.



Dessauer Brenner.

Höhe 240 cm und 180 cm. E und e Einstromungsöffnungen für das Gas; O und o Konus für kräftige Luftzufuhr; B und b Drahtsieb zur innigen Mischung von Luft und Gas.

Dessauer  
Brenner.

Fig. 193.

Verbrennungsofen.

Nichtchemikern allgemein bekannt ist. Im Rohre des Bunsenbrenners entsteht eine Mischung von Leuchtgas mit Luft, welche an der oberen Brenneröffnung mit nichtleuchtender Flamme verbrennt.

Die Entzündung pflanzt sich unter normalen Verhältnissen nicht nach der unteren Öffnung fort, weil die Geschwindigkeit der Explosionswelle geringer ist als diejenige des Gasstromes.

Eine besonders zweckmäßige Form des Bunsenbrenners ist der Dessauer Brenner <sup>1)</sup>, bei welchem durch eine aufgesetzte Kapsel mit

<sup>1)</sup> In verschiedenen Größen zu beziehen von der Kontinentalgasgesellschaft in Dessau.

eingelegtem Drahtsieb *S* die Mischung des Gases mit der Luft eine viel innigere wird, wodurch die Flamme eine höhere Temperatur und eine viel größere Gleichmäßigkeit erhält.

Fig. 194.

Außerdem verhindert das Drahtnetz nach dem Principe der Davy'schen Sicherheitslampe das Zurückschlagen der Flamme nach dem unteren Konus *C* (Fig. 192).

Zum Erhitzen von schwer schmelzbaren Glasröhren, Porzellanröhren oder Metallröhren ordnet man eine Reihe von Bunsenbrennern oder besser von Dessauer Brennern zu einem Ofen (Fig. 193) an, der wegen seiner Verwendbarkeit zur organischen Elementaranalyse gewöhnlich als Verbrennungsöfen bezeichnet wird.

Verbrennungsöfen.

Zum Abdampfen großer Flüssigkeitsmengen oder zur Kesselheizung (Seite 137) bedarf man größerer Gasbrenner (Fig. 194).

*Großer Gasbrenner zur Kesselheizung oder zum Abdampfen bedeutender Flüssigkeitsmengen.*

*E Einströmungsöffnung für Gas; B Regulirkahn; A A Ausströmungsöffnung für das mit Luft gemischte Gas.*

Für gelindere Erhitzung eignet sich vorzüglich der durch Figur 195 illustrierte Gasofen. Eine ganz gleichmäßige Temperatur erzielt man im Wasserbade (S. 138),

Große Gasbrenner.

*Gasofen für gelinde Erhitzung.*

*E Einströmungsöffnung für Gas; R Ringbrenner mit feinen Löchern; S Schraube zum Hoch- u. Niedrigstellen von R.*

im Ölbad oder im Luftbad. Geschlossene Röhren erhitzt man zweckmäßig auf konstante Temperatur in dem in Figur 196 abgebildeten Ofen. Der die Rohre umgebende Kessel *K* wird nach Volhard teilweise mit Petroleum angefüllt, welches bei *e* eingegossen werden kann. Sobald das Petroleum ins Sieden kommt, zeigt das Thermometer *t* die Temperatur der Dämpfe an; die Dämpfe kondensieren sich in dem von

Fig. 196.

*Volhard's Röhrenofen zum Erhitzen auf konstante Temperatur.*

*K Kessel für Erdöl, b<sub>1</sub> b<sub>2</sub> b<sub>3</sub> Brenner, W Kühler, h Dreiweghahn, t Thermometer, e Eingufsöffnung, ss Sicherung gegen Explosion der Rohre.*

kaltem Wasser durchströmten Kühler *W* und werden bei *v* in einer nicht mit gezeichneten, durch ein Bleirohr angeschlossenen Vorlage aufgefangen. Dadurch erhöht sich ständig der Siedepunkt des zurückbleibenden Erdölanteils; hat das Thermometer *t* die gewünschte Temperatur erreicht, so dreht man den Dreiweghahn *h* so, daß das Destillat nach *K* zurückfließt. Von nun an bleibt der Siedepunkt des Erdöles und daher auch die Temperatur des ganzen Apparates konstant.

Das Löt-  
rohr.

Zur Erzielung eines hohen Hitzegrades im Kleinen, namentlich bei der Analyse auf trockenem Wege, dient das Lötrohr (Figur 197).

Bei *a*, dem Mundstücke des Instrumentes, bläst man mittels des Mundes Luft in das Instrument, welche bei *h*, der sogenannten Lötrohrspitze, aus einer sehr feinen Öffnung austritt. Hält man, während man Luft einbläst, diese Spitze in eine Kerzen-, Lampen- oder Weingeistflamme, so wie es Figur 198 versinnlicht, so erhält man eine sehr wenig leuchtende, aber sehr heiße Flamme, mit der man bedeutende Wirkungen auf kleinem Raume hervorzurufen vermag.

Will man für pyrochemische Zwecke möglichst hohe Temperaturen erzeugen, so bedarf es besonderer Vorrichtungen, um die Wärmeverluste durch Strahlung nach Möglichkeit zu vermeiden und die mit den Verbrennungsgasen fortgehende Wärme zur Vorwärmung der

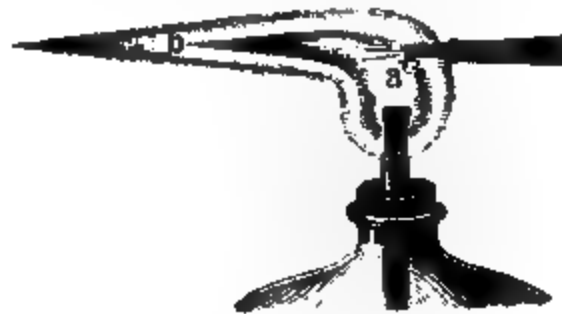
Schmelz-  
öfen für  
hohe Tem-  
peraturen.

Fig. 197.



Lötrohr.

Fig. 198.



Veränderung einer Spiritusflamme  
durch das Lötrohr.

*Perrot'scher Ofen für Temperaturen bis 1200°.*

Verbrennungsluft auszunutzen. Bei sehr sparsamem Gasverbrauch entspricht solchen Anforderungen der Rössler'sche Gasofen (zu beziehen von der Gold- und Silberscheideanstalt zu Frankfurt a. M.),



in welchem man etwa 1 kg Gold (Schmelzpunkt  $1075^{\circ}$ , vergl. Tabelle auf S. 81) auf einmal zu schmelzen vermag. Ähnlich wirkt der Ofen von Perrot (Fig. 199, a. v. S.), in welchem man eine Temperatur von  $1200^{\circ}$  erreicht, und manche andere Konstruktion. Bei dem Ofen von Deville dient als Heizmaterial Kokspulver oder Kohlengraphitpulver,

Fig. 200.

*Versuchsschmelsofen für elektrischen Betrieb.*

*a a<sub>1</sub> Kohlenelektroden, ee, Stromzuführung, c Stellschraube zum Einstellen des Blockes b.*

welches durch ein kräftiges Gebläse verstäubt und in diesem fein verteilten Zustande entzündet wird.

Forsunka-  
feuerung.

Auch in der Technik spielen die Kohlenstaubfeuerungen eine gewisse Rolle; wo indessen ein flüssiges Brennmaterial, also Kohlenwasserstoffe in Form von Erdöl, hochsiedenden Erdölrückständen (Masut), Ölgasteer oder flüssigen Abfällen der Paraffinfabrikation in genügender Menge zur Verfügung stehen, da bieten solche ein ganz vortreffliches Heizmaterial dar. Der einfache Apparat, mit welchem diese überaus elegante Feuerung nahezu ganz selbstthätig arbeitet, ist die Forsunka. Das flüssige Heizmaterial wird durch ein T-Rohr mittels eines Dampfstrahles oder mittels komprimierter Luft angesaugt und durch eine Düse verstäubt. Hier tritt dann eine Wolke von

Wasserdampf und feinen Öltröpfchen aus, welche sich leicht entzünden läßt und eine ganz aschen- und rauchfreie Flamme liefert, die nicht selten in einer Länge von 3 bis 5 m benutzt wird. Die Forsunka mit Wasserdampf dient in erster Linie für Torpedoboote, Lokomotiven, Flufs- und Seedampfer, überhaupt in Anlagen, wo es auf hohen kalorimetrischen Effekt des Brennmaterials und Sauberkeit des Betriebes ankommt; die Forsunka mit Preßluft dient wegen ihres hohen pyrometrischen Effektes für Hüttenprozesse.

Fig. 201.

Den höchsten pyrometrischen Effekt, der denjenigen der Knallgasöfen (S. 125) weit übertrifft, geben die elektrischen Öfen. In Figur 200 ist ein Versuchsschmelzofen für elektrischen Betrieb abgebildet, in dem man die Vorgänge mittels dunkler Brillen durch die Glimmerplatten an der Vorder- und Hinterwand beobachten kann.

Elektrische  
Öfen.

Der Ofen besteht aus einem in Eisen gefaßten Thonmantel. In seinem Boden hat dieser ein Loch, in dem der feuerfeste Block *b* durch die Stellschraube *c* auf und ab bewegt werden kann. Der Block *b* trägt den kleinen Tiegel, der je nach der auszuführenden Operation aus Kohle, Kalk oder Magnesit geformt sein mag. In den Tiegel hinein ragen die beiden Kohlenelektroden *a* und *a*<sub>1</sub>, denen bei den Klemmen *e* und *e*<sub>1</sub> der Strom zugeführt wird. Auf die herausragenden Kohlenenden sind Holzhandhaben aufgesetzt, um den Abstand der Kohlenspitzen und damit die Länge des Bogens mit der Hand regulieren zu können. Vermittelt eines kräftigen Magneten kann man dem Lichtbogen jeden gewünschten Weg vorschreiben. Vorn und hinten wird der Ofenraum durch Glimmerplatten begrenzt, durch welche man in das Ofeninnere hineinsehen und den Vorgang beobachten kann. Der Übelstand, daß die Luft zu dem Heizraum freien Zutritt hat, kann durch Füllung mit einem indifferenten Gase vermieden werden.

In Ermangelung einer städtischen Gasleitung läßt sich ein Intensivleuchtgas von sehr hohem Heizeffekt aus „Gasöl“ (billige Nebenprodukte der Paraffinindustrie) in Apparaten erzeugen, bei denen das Öl in zum Glühen erhitzte Eisenretorten eintropft und an deren heißen Wänden in gasförmige Produkte umgewandelt wird (Ölgas, Fettgas). Noch bequemer erzeugt man Gas aus Luft mit Petroleumäther in dem Apparate von Burgemeister (Figur 201).

Das Rohr *KK* wird mit Holzwohle gefüllt, auf welche man aus dem Behälter *B* durch den Hahn *H* sehr flüchtigen Petroleumäther vom speci-

*Burgemeister's  
Gaserzeuger aus Luft mit  
Petroleumäther.*

*KK Kupferrohr von 1,4 m  
Länge und 0,16 m Durch-  
messer, mit Holzwohle  
gefüllt. B Behälter mit  
Petroleumäther, H Zu-  
tropfhahn, L Luftzufüh-  
rungsrohr, GG Ableitungs-  
rohr für das erzeugte  
Heizgas.*

Erzeugung  
von Heizgas  
und Leucht-  
gas.

fischen Gewicht 0,63 bis 0,65 eintropfen läßt, während durch *L* Luft unter einem Überdrucke von 10 bis 15 cm Wassersäule zuströmt. Das erzeugte Heizgas wird den Rohren *GG* entnommen; als Leuchtgas ist es wegen seines

Fig. 202.

hohen Stickstoff- und Sauerstoffgehaltes nicht direkt, wohl aber vorzüglich im Auerbrenner zu benutzen.

Acetylen-  
gasers-  
gung.

Ebenso bequem kann man als Intensivleuchtgas und Intensivheizgas Acetylen aus Calciumcarbid bereiten. Zu diesem Zwecke sind außerordentlich viele verschiedene Apparate konstruiert worden. Aus den auf Seite 412 angeführten Gründen ist es nur bei ganz kleinen Acetylenlampen allenfalls zulässig, das Gas durch Zutropfen von Wasser zum Carbid herzustellen. Automatische Einwurfsapparate, von denen einer in Figur 202 dargestellt ist, unterliegen mannigfachen Störungen. Am besten arbeiten diejenigen Entwickler, bei denen das Carbid, in einer perforierten Büchse eingeschlossen, in einen großen Überschuss von Wasser eingeführt wird (vergl. Fig. 179 u. 180, S. 413).

#### Automatischer Acetylenentwickler.

*A* Wasserbehälter, *B* Gasometer, *C* Carbidbehälter, *D* Ventil, *E* Carbidverteiler, *F* Verschlussschraube, *GG* Hebebehälter, *HH* Gewichte, *J* Auslasshahn der Rückstände, *K* Platte, *LF* Sicherheitsventil, *M* Pressionsrohr, *NN* Hemmarme, *O* Gasrohr.

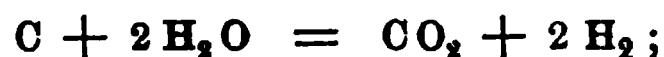
Leuchtgas.

Das durch trockene Destillation der Stein-

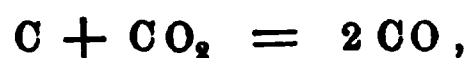
kohlen, häufig noch unter Zusatz von etwas fetter Braunkohle oder von anderen bitumenreichen Substanzen erzeugte Leuchtgas hat einen hohen kalorimetrischen Effekt und wird daher zu Heizzwecken im Laboratorium mit Vorliebe verwendet. Aber für die Erzeugung eines technischen Heizgases ist diese Methode ungeeignet, weil nur ein sehr kleiner Teil der angewandten Steinkohle in gasförmige Heizstoffe

übergeht, die Hauptmenge als Koks in fester Form zurückbleibt. Das Problem, den Koks oder andere sehr kohlenstoffreiche Brennmaterialien in der Weise vollständig zu vergasen, daß das erzeugte Heizgas den größten Teil des der Kohle eigenen Wärmewertes noch in sich trägt, ist daher ein technisch außerordentlich wichtiges.

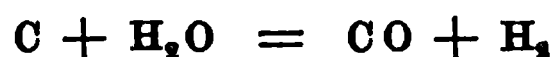
Durch Einwirkung von Wasserdampf auf glühende Kohle wird der Kohlenstoff vollkommen in gasförmige Verbindungen übergeführt; zunächst bildet sich bei Temperaturen unter  $600^{\circ}$  Kohlendioxyd und Wasserstoff:



bei Temperaturen über  $800^{\circ}$  wird aber das Kohlendioxyd weiter verändert:



so daß die Gesamtreaktion, welche man technisch bei  $1000$  bis  $1200^{\circ}$  leitet, wesentlich nach der Gleichung



zu verlaufen scheint. Praktisch ist also der Erfolg der, daß der Wasserdampf durch Einwirkung des glühenden Kohlenstoffs unter Verdoppelung seines Volumens in ein brennbares Gemisch gleicher Raumteile Kohlenoxyd und Wasserstoff übergeht, dessen Heizwert noch 92 Prozent von demjenigen der Kohle beträgt. Der Prozeß erfolgt nur unter äußerer Wärmezufuhr, da für jedes Gramm Wasserstoff, welches sich nach obiger Gleichung neben 14 g Kohlenoxyd bildet, 14 795 kleine Kalorien verbraucht werden. Das Wassergas wird unter anderm bei der Gewinnung von Flußeisen nach dem Siemens-Martin-Verfahren als Heizgas zur Erzeugung sehr hoher Temperaturen angewandt.

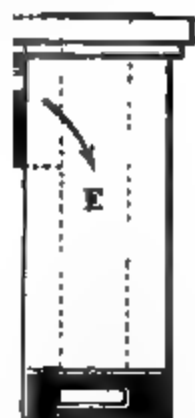
Leitet man vorgewärmte Luft über weißglühende Kohlen, so bildet sich bei genügender Abhaltung der Wärmeausstrahlung im wesentlichen Kohlenoxyd, welches mit viel Luftstickstoff ( $2\frac{1}{2}$  Volumen Stickstoff auf 1 Volumen Kohlenoxyd) gemengt entweicht. Dieses brennbare Gas, welches freilich in der Praxis immer noch stark mit Kohlendioxyd verunreinigt erhalten wird und nur einen niedrigen Heizwert besitzt, wird als Luftgas bezeichnet. Es darf nicht mit dem aus Luft durch Karburierung mittels Petroläther erhaltenen Gase (S. 433) verwechselt werden.

Da die Erzeugung des Kohlenoxyds aus Kohle mit einer gewissen Wärmeentwicklung verbunden ist, die bei der Fortleitung des erzeugten heißen Gases nutzlos verloren gehen würde, so kann man in sorgfältig konstruierten Apparaten, in denen die mit den Abgasen entweichende Wärme möglichst vollständig nach dem Gegenstromprincip zur Vorwärmung der Verbrennungsluft ausgenutzt wird, die exothermische (mit Wärmeentwicklung verbundene) Luftgaserzeugung mit der endothermischen (mit Wärmeverbrauch verbundenen) Wassergaserzeugung ohne äußere Wärmezufuhr gleichzeitig ausführen. Ein solcher Apparat, in welchem Kohlen durch Luft und Wasserdampf gleichzeitig zersetzt

Generator-  
gas.

Siemens  
Gasfeue-  
rung.

werden, ist der Dowsongasapparat. Das Dowsongas enthält neben 49 Prozent Stickstoff und gegen 7 Prozent Kohlendioxyd rund 25 Prozent Kohlenoxyd, 19 Prozent Wasserstoff und Spuren von Methan und Äthylen. Noch ärmer an Wasserstoff ist das Generatorgas, welches sich nach denselben Principien, aber in mehr ofenartigen Apparaten, bildet und, entsprechend seinem geringeren Heizwerte, nicht zum weiteren Transport oder zum Betriebe von Gaskraftmaschinen bestimmt ist, sondern zum direkten Verbrauch an Ort und Stelle (Siemens'sche Gasfeuerung, Figur 203). Es enthält rund 38 Prozent Kohlenoxyd.



#### Siemens'sche Generatorfeuerung.

Wasserstoff  
zu Heiz-  
zwecken.

Der Wasserstoff entsteht bei einigen technischen Prozessen als schwer verwertbares Nebenprodukt, z. B. bei der elektrolytischen Darstellung der Kalilauge und beim Parkesiren des Bleies, ist aber im allgemeinen als Heizmaterial noch zu kostspielig (vergl. S. 113). Methoden zur technischen Darstellung von Wasserstoff in großem Maßstabe lassen sich in der Weise durchführen, daß man aus dem Wassergas das Kohlenoxyd entfernt. Dies ist mit oder ohne Zuhilfenahme von Metallen (Eisen, Nickel) möglich; die verschiedenen hierfür vorgeschlagenen Verfahren kommen im Grunde alle darauf hinaus, daß das Kohlenoxyd des Wassergases nach der Gleichung



umgesetzt wird. Man erhält also schließlich an Stelle eines Kubikmeters Wassergas einen Kubikmeter Wasserstoffgas und einen halben Kubikmeter Kohlendioxyd. Läßt man den Prozeß kontinuierlich verlaufen, so muß man das Kohlendioxyd absorbieren (z. B. durch Kalk), was kostspielig ist; läßt man dagegen den Prozeß unter Mitwirkung

von Metallen, die durch Wasserdampf oxydirt, durch Wassergas oder Generatorgas wieder reduziert werden, diskontinuirlich verlaufen, so kann man das Kohlendioxyd in die Luft entweichen lassen und das Wasserstoffgas direkt in reinem Zustande auffangen.

Die Heizwerte der verschiedenen Brennmateri-  
alien sind, wie sich aus nachfolgenden Tabellen ergibt, ganz ausserordentlich abweichende.

Heizwerte in grossen Kalorien pro Kubikmeter.

	Gewicht bei 0° und Normaldruck in kg	Heizwert pro cbm
Luftgas . . . . .	1,25	900
Generatorgas . . . . .	1,25	950
Dowsongas . . . . .	0,96	1 320
Wasserstoff, zu Wasserdampf . . . . .	0,08995	2 590
Wassergas, zu Kohlendioxyd und Wasser von 0°	1,249	3 020
Kohlenoxyd, zu Kohlendioxyd . . . . .	1,250	3 050
Wasserstoff, zu Wasser von 0° . . . . .	0,08995	3 080
Leuchtgas . . . . .	0,3977	5 000
Grubengas . . . . .	0,716	9 540
Acetylen . . . . .	1,16	12 900
Äthylen . . . . .	1,25	15 100.
Holzkohle, zu Kohlenoxyd . . . . .	1570	3 830 000
Schwefel (rhombisch) . . . . .	2070	4 600 000
Erdöl (Baku) . . . . .	890	9 900 000
Kohlenstoff (reine Holzkohle), zu Kohlendioxyd	1570	12 770 000
Graphit, zu Kohlendioxyd . . . . .	2176	17 190 000

Heizwerte in grossen Kalorien pro Kilogramm.

Luftgas . . . . .	718
Generatorgas . . . . .	758
Dowsongas . . . . .	1 693
Schwefel (rhombisch) . . . . .	2 220
Holzkohle, zu Kohlenoxyd . . . . .	2 440
Kohlenoxyd, zu Kohlendioxyd . . . . .	2 440
Wassergas, zu Kohlendioxyd und Wasser von 0°	4 557
Graphit, zu Kohlendioxyd . . . . .	7 900
Kohlenstoff (reine Holzkohle), zu Kohlendioxyd	8 140
Erdöl (Baku) . . . . .	11 000
Acetylen . . . . .	11 100
Äthylen . . . . .	12 070
Leuchtgas . . . . .	12 570
Grubengas . . . . .	13 340
Wasserstoff, zu Wasserdampf . . . . .	28 800
Wasserstoff, zu Wasser von 0° . . . . .	34 200

Die erste Tabelle giebt an, wie viel Kalorien pro Kubikmeter erzielt werden; hier stehen natürlich die specifisch schweren, festen Brennstoffe an besonders günstiger Stelle, und auch bei den Heizgasen tritt die Überlegenheit der fetten Gase gegenüber den mageren, des Äthylens gegenüber dem Methan klar hervor. Dieser Vergleich nach dem Volumen leidet aber offenbar an einer gewissen Einseitigkeit; das so ungemein leichte, aber wegen seiner großen Molekulargeschwindigkeit auch sehr leicht transportirbare Wasserstoffgas steht hier zu Unrecht an schlechter Stelle. Bei dem Vergleich nach dem Gewicht (zweite Tabelle) nimmt es dafür die beste Stelle ein. Der hohe Heizwert des Erdöls selbst im Vergleich mit ganz reiner Kohle (die ja in praxi als Brennmateriel nie vorliegt) erhellt aus beiden Zusammenstellungen; ebenso die große Überlegenheit des Leuchtgases und der übrigen Intensivheizgase über das Generatorgas und das Dowsongas.

Bestimmung des Heizwertes.

Berthelot's Bombe.

Kalorimeter von Junkers.

Zur Bestimmung der bei chemischen Reaktionen auftretenden Wärmemengen dient im Princip dasselbe Instrument, welches zur Ermittlung specifischer Wärmen (S. 39) gebraucht wird, nämlich das Kalorimeter (S. 27). Das Eiskalorimeter von Bunsen (S. 66) ist aber seiner ganzen Konstruktion nach nicht geeignet, die bei der Verbrennung kohlenstoffhaltiger Materialien auftretenden Wärmemengen zu messen. Bei festen Heizmaterialien bedient man sich für diesen Zweck der Berthelot'schen Bombe. Diese Bombe, eine stählerne, mit Platin ausgefütterte luftdicht verschließbare Kapsel, wird mit einer abgewogenen kleinen Menge des Heizstoffes beschickt, mit Sauerstoff unter Druck gefüllt und nun in ein Gefäß mit Wasser versenkt, dessen Temperatursteigerung beim Verbrennen der eingeschlossenen Probe ein Maß für den Heizwert abgiebt. Zur Zündung dient ein Stückchen sehr dünner Eisendraht, welcher auf elektrischem Wege zum Verbrennen gebracht wird. Für gasförmige Heizmaterialien dient das Kalorimeter von Junkers. Dieses vortreffliche Instrument gestattet die in einem Bunsenbrenner erzeugte Wärmemenge vollständig auf strömendes Wasser zu übertragen. Mißt man die Temperatur des zuströmenden sowie die erhöhte Temperatur des abfließenden Wassers und bestimmt durch eingeschalteten Präcisionsgasmesser den Verbrauch an Gas, mittels eines Meßcylinders den Verbrauch an Wasser in der Zeiteinheit, so hat man alle Daten, um den Heizwert des Gases zu bestimmen. Flüssige Brennstoffe lassen sich in demselben Apparat untersuchen; in diesem Falle wird der Verbrauch an Brennstoff durch die Gewichtsabnahme der Lampe festgestellt.

### Kohlenstoff und Stickstoff.

Cyanwasserstoff.

Bei Gegenwart von Ätzalkalien vereinigt sich Kohlenstoff (und viele Kohlenstoffverbindungen) mit Stickstoff, namentlich wenn letzterer in Form von Ammoniak (oder als Natriumnitrit) zugeführt wird, zu



Cyanverbindungen, welche als die Salze einer eigentümlichen Säure, der Cyanwasserstoffsäure  $\text{HCN}$ , aufzufassen sind. Diese Säure bildet sich unter dem Einflusse der elektrischen Entladung aus freiem Stickgas mit vielen Kohlenwasserstoffen, namentlich leicht mit Acetylen:



Man stellt die Cyanwasserstoffsäure dar durch Zutropfen einer kalten Mischung gleicher Volumina Schwefelsäure und Wasser auf gepulvertes Cyankalium oder durch Einwirkung von mäßig verdünnter Schwefelsäure auf gelbes Blutlaugensalz oder Ferrocyankalium  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  (vergl. bei Eisen). Darstellung.

500 g grob gepulvertes Blutlaugensalz werden in einem gut ventilirten Raume mit einem Gemisch von 350 g konzentrierter Schwefelsäure und 700 ccm Wasser in einer Retorte mit hochstehendem verlängertem Halse und abwärts gerichtetem Kühler auf dem Gasofen destillirt. Mit dem Kühler sind zwei Woulff'sche Flaschen luftdicht verbunden, welche in Eis stehen; die aus der letzten Flasche entweichenden Dämpfe leitet man in kaltes Wasser. Die sich in der Retorte bildenden unlöslichen Rückstände veranlassen ein gelindes Stossen des Retorteninhaltes; aber bei gleichmäßiger, vorsichtiger Erwärmung ist eine Zertrümmerung der Retorte nicht zu befürchten. Das Destillat ist sofort fast völlig rein; braucht man absolut wasserfreien Cyanwasserstoff, so füllt man schon vor der Destillation die erste der Woulff'schen Flaschen halb mit porösem Chlorcalcium an und stellt sie zum Schluß in warmes Wasser, um ihren Inhalt in die zweite Flasche überzudestilliren. — Das Produkt ist nicht im wasserfreien, sondern im verdünnten Zustande aufzubewahren; noch besser hält sich die wässrige Blausäure, wenn man ihr auf je 100 ccm einen Tropfen verdünnte Mineralsäure zusetzt.

Die wasserfreie Cyanwasserstoffsäure, welche wegen ihrer Beziehungen zum Berlinerblau auch Blausäure genannt wird, ist eine überaus flüchtige, leicht bewegliche, farblose Flüssigkeit, die auf der Haut ein Gefühl der Kälte erzeugt, wie verdunstender Äther, und angezündet mit violetter Flamme brennt. Der Siedepunkt liegt bei  $27^\circ$ ; in der Kältemischung erstarrt der Cyanwasserstoff und schmilzt bei etwa  $-15^\circ$ . Er ist mit Wasser in jedem Verhältniss mischbar (wässrige Blausäure). In chemischer Hinsicht zeigt der Cyanwasserstoff die größte Ähnlichkeit mit den Halogenwasserstoffsäuren, mit der Stickwasserstoffsäure (S. 189) und der salpetrigen Säure (S. 175). Wie die beiden letztgenannten Säuren, so ist auch die Blausäure eine nur sehr schwache Säure, die aber, wie alle Halogenwasserstoffsäuren und auch die salpetrige Säure, grofse Neigung zeigt, in einer polymeren Form von sechsfachem Molekulargewicht  $\text{H}_6\text{C}_6\text{N}_6$  aufzutreten. Werden in dieser Formel einige Wasserstoffatome durch ein mehrwertiges Metall (Eisen, Kobalt) ersetzt, so entstehen sehr beständige, starke Säuren, von denen namentlich die eisenhaltigen sehr charakteristische Salze bilden (Blutlaugensalz, Berlinerblau). Eigenschaften der Blausäure.

Die Blausäure gehört zu den reaktionsfähigsten Substanzen und bildet eine überaus grofse Zahl wichtiger Derivate, deren Beschreibung Chemische Eigenschaften.

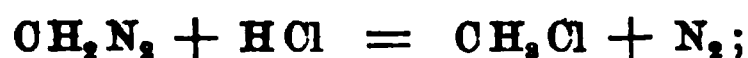
der organischen Chemie angehört. Durch Addition von Sauerstoff liefert sie die Cyansäure  $\text{HCNO}$ , mit Schwefel die Rhodanwasserstoffsäure  $\text{HCNS}$ , durch Wasserstoffentziehung bildet sie das Cyan oder Dicyan  $\text{NC-CN}$ , ein farbloses Gas von aromatischem Geruche, welches sich aus dem im freien Zustande nicht beständigen Cyanrest  $-\text{CN}$  in derselben Weise durch Polymerisation bildet, wie z. B. das Chlorgas  $\text{Cl}_2$  aus zwei Atomen Chlor, oder das Stickstofftetroxyd  $\text{N}_2\text{O}_4$  aus zwei Salpetrigsäureresten  $-\text{NO}_2$  (S. 173). In ziemlich enger Beziehung zur Cyansäure steht auch die gleich zusammengesetzte Knallsäure (vergl. bei Quecksilber).

Physiologische Eigenschaften.

Die Blausäure gehört zu den stärksten Giften. Sowohl die Dämpfe als auch die wässrige Lösung töten kleine Tiere schon in sehr geringen Mengen sofort. Für Menschen beträgt die tödliche Dosis der wasserfreien Blausäure 0,05 g, in einzelnen Fällen ist aber auch nach Einnahme von 1 g noch Wiederherstellung erfolgt. Die Hauptwirkung der Blausäure besteht in der Lähmung der Atmungsorgane; damit hängt auch die medizinische Verwendung sehr verdünnter Blausäurelösungen (Bittermandelwasser, Kirschchlorbeerwasser) zur Beruhigung der krankhaft erregten oder entzündeten Atmungsorgane und die namentlich in Bergländern beliebte Verwendung sehr dünner, weingeistiger Blausäurelösungen als Genußmittel (Kirschwasser, Slibowitz) zusammen.

Diazomethan.

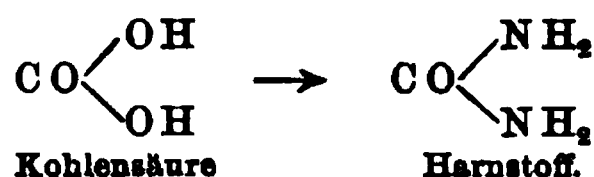
Eine andere, ebenfalls außerordentlich reaktionsfähige Verbindung des Kohlenstoffs mit Stickstoff und Wasserstoff ist das von Pechmann entdeckte Diazomethan  $\text{H}_2\text{CN}_2$ , von welchem wir ein schwefelhaltiges Derivat, die Diazomethandisulfosäure  $\text{N}_2\text{C}(\text{SO}_3\text{H})_2$  (S. 444), bereits als Ausgangsmaterial für die Darstellung von Hydrazin (S. 192) kennen gelernt haben. Das freie Diazomethan ist unter den Normalbedingungen luftförmig. Mit Salzsäure reagiert es schon in der Kälte sehr lebhaft unter Bildung von Stickgas und Chlormethyl (S. 445):



mit Karbonsäuren liefert es Ester des Methylalkohols.

Harnstoff.

Von den einfachsten Verbindungen des Kohlenstoffs mit Stickstoff, Sauerstoff und Wasserstoff sind noch die Amide der Kohlensäure hervorzuheben. Werden in der Kohlensäure beide Hydroxyle durch die zweiwertige Gruppe  $=\text{NH}$ , also durch Imid (S. 155), ersetzt, so erhalten wir die Verbindung  $\text{CONH}$ , das Imid der Kohlensäure ist somit gleich zusammengesetzt und anscheinend identisch mit der Cyansäure (siehe oben). Durch Addition von Ammoniak an Cyansäure, durch Abdampfen einer Lösung von Ammoniumcyanat  $\text{NH}_4\text{CNO}$  oder durch Einwirkung von Ammoniak auf das Chlorid der Kohlensäure  $\text{COCl}_2$  (S. 446) erhält man dagegen eine Verbindung, in welcher beide Hydroxyle der Kohlensäure durch ein Amid  $-\text{NH}_2$  ersetzt sind:



Diese Verbindung, welche außerordentliche Wichtigkeit namentlich als Stoffwechselprodukt des tierischen Organismus besitzt, wird als Carbamid oder Harnstoff bezeichnet. Der Harnstoff schmilzt bei  $132^{\circ}$  und ist in Wasser sehr leicht, schwerer in Alkohol löslich; er ist eine wohlcharakterisirte Base, von deren Salzen das Nitrat durch Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet ist. Ein Mensch scheidet am Tage etwa 30 g Harnstoff aus.

Wird in der Kohlensäure nur ein Hydroxyl durch Amid  $-NH_2$  ersetzt, so erhalten wir eine einbasische Säure, die Carbaminsäure  $H_2N-COOH$ , deren Ammoniaksalz im käuflichen Ammoniumkarbonat als Beimengung vorkommt und aus Kohlendioxyd mit Ammoniakgas in der Kälte entsteht. Carbaminsäure.

Wird in dem Harnstoff auch noch das letzte Sauerstoffatom durch Imid ersetzt, so gelangen wir zum Guanidin  $HN=C(NH_2)_2$ , dessen rhodanwasserstoffsäures Salz als krystallinisch erstarrte, in Wasser äußerst leicht lösliche Schmelze erhalten wird, wenn man trockenes Rhodanammonium 20 Stunden lang im Ölbad auf  $180$  bis  $190^{\circ}$  erhitzt. Das Rhodanguanidin bildet große Blätter vom Schmelzpunkt  $118^{\circ}$ . Freies Guanidin ist eine sehr starke Base, welche Kohlensäure aus der Luft anzieht wie Ätzkali. Das Guanidinnitrat hat viel stärker brisante Eigenschaften als das Ammoniumnitrat und hat daher als aschenfreier Sprengstoff trotz seiner nicht ganz billigen Herstellungskosten die Aufmerksamkeit der Kriegstechniker wachgerufen. Guanidin.

## Verbindungen des Kohlenstoffs mit Schwefel.

### Schwefelkohlenstoff, $CS_2$ .

*Synonyma: Kohlenstoffdisulfid, Schwefelalkohol, Carboneum sulfuratum.*

Molekulargewicht  $CS_2 = 75,58$ . Spezifisches Gewicht (Wasser = 1) 1,292 bei  $0^{\circ}$ . Schmelzpunkt  $-113^{\circ}$ . Siedepunkt  $+46^{\circ}$ . Dampfdichte (Luft = 1) 2,633 (berechnet 2,618). Prozentische Zusammensetzung: 84,23 Prozent Schwefel, 15,77 Prozent Kohlenstoff.

Schwefelkohlenstoff findet sich in den Produkten der trockenen Destillation der Steinkohle. Er bildet sich bei der Einwirkung von Schwefel auf viele Kohlenstoffverbindungen und wird durch Einwirkung von Schwefeldampf auf rotglühende Kohle dargestellt. Vorkommen.

Der käufliche Schwefelkohlenstoff ist durch gelb gefärbte, übelriechende Verbindungen verunreinigt, von denen man ihn am besten durch Schütteln mit metallischem Quecksilber und darauf folgende Rektifikation befreit. Reindarstellung.

Der Schwefelkohlenstoff ist eine sehr leicht bewegliche, das Licht stark brechende Flüssigkeit vom spezifischen Gewicht 1,292, welche in ganz reinem Zustande aromatisch riecht und farblos ist, beim Auf- Physikalische Eigenschaften.

bewahren aber leicht gelb wird und einen widerwärtigen Geruch annimmt. Der Schwefelkohlenstoff erstarrt erst bei sehr niedriger Temperatur und schmilzt schon bei  $-113^{\circ}$  (Holborn und Wien). Bereits bei gewöhnlicher Temperatur verflüchtigt sich der Schwefelkohlenstoff sehr rasch unter starker Verdunstungskälte, wobei sich an der feuchten Luft schneeartige Kryställchen bilden, in denen ein sehr zersetzliches Hydrat des Schwefelkohlenstoffs vorzuliegen scheint. In Wasser ist der Schwefelkohlenstoff nur sehr wenig löslich.

Der Schwefelkohlenstoff mischt sich mit Alkohol und Äther und ist ein gutes Lösungsmittel für Schwefel und Phosphor. Läßt man solche Lösungen langsam verdunsten, so scheidet sich der Schwefel oder Phosphor in regelmässigen Krystallen ab. Auch Jod wird von Schwefelkohlenstoff in bedeutender Menge aufgenommen, und dieser ist insofern ein sehr empfindliches Reagens auf Jod, als er durch die geringste Spur aufgenommenen Jods sich rosenrot färbt. Bei größerem Jodgehalt ist die Lösung violett- bis dunkelrot. Auch mehrere organische Stoffe löst er auf, so Kampfer, Harze, Öle u. a. m.

**Konstitution.**

Seiner Formel nach kann der Schwefelkohlenstoff als Kohlensäureanhydrid betrachtet werden, in welchem der Sauerstoff durch Schwefel vertreten ist; und in der That, so wie sich die Kohlensäure  $\text{CO}(\text{OH})_2$  mit Metalloxyden zu den kohlensauen Salzen vereinigt, so vereinigt sich der Schwefelkohlenstoff als das Anhydrid der für sich nicht bekannten Sulfokarbonsäure  $\text{CS}(\text{SH})_2$  mit gewissen Schwefelmetallen zu Verbindungen, welche den Charakter von Sulfosalzen zeigen. So wie die Verbindungen des Schwefelkohlenstoffs mit Schwefelmetallen mit den kohlensauen Salzen gleichen Typus der Zusammensetzung besitzen, so sind sie auch nicht selten mit ihnen isomorph.

Aus diesen Gründen betrachtet man das Kohlensulfid als das Anhydrid der Sulfokohlensäure, und nennt seine Verbindungen mit Schwefelmetallen Sulfokarbonate.

**Chemisches Verhalten.**

Schwefelkohlenstoff hat stark reduzierende Eigenschaften; Metalloxyde werden bei Glühhitze durch Schwefelkohlenstoffdampf in Sulfide umgewandelt (Darstellung von Aluminiumsulfid), auch freie Metalle gehen unter solchen Bedingungen häufig in Sulfide über.

**Entzündlichkeit.**

Schwefelkohlenstoff zeichnet sich durch seine außerordentliche Entzündlichkeit aus; sein Dampf entzündet sich an der Luft bereits bei einer Temperatur von  $232^{\circ}$ , ein Umstand, der das Arbeiten mit Schwefelkohlenstoff noch bedeutend gefährlicher erscheinen läßt, als dasjenige mit andern niedrig siedenden, feuergefährlichen Flüssigkeiten, wie z. B. Äther oder Benzin (Petroleumäther). Denn der Dampf des Schwefelkohlenstoffs bedarf zu seiner Entzündung keiner Flamme; sie wird bereits durch einen glimmenden Span oder eine brennende Cigarre mit Sicherheit hervorgerufen. Die Flamme des Schwefelkohlenstoffs ist blau und seine Verbrennungsprodukte sind Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd:



Dabei entwickelt sich eine sehr bedeutende Wärmemenge, welche noch etwas grösser ist, als die beim Verbrennen von schwarzer Kohle und festem Schwefel in den berechneten Gewichtsverhältnissen auftretende Kalorienzahl; ein Beweis dafür, daß die Bildung des Schwefelkohlenstoffs aus seinen Bestandteilen unter Wärmebindung erfolgt.

Solche Verbindungen, welche wie das Acetylen und der Schwefelkohlenstoff nur unter Wärmebindung aus ihren Komponenten entstanden gedacht werden können, werden als exotherm bezeichnet. Sie sind unter gewissen Umständen befähigt, unter Wärmeentwicklung in ihre Elemente zu zerfallen. So gelingt es durch eine kräftige Knallquecksilberexplosion, flüssigen Schwefelkohlenstoff in ein Gemenge von Kohle und Schwefel zu verwandeln (Dixon und Russell). Durch den Dampf von Schwefelkohlenstoff pflanzt sich aber eine solche Zersetzung ebenso wenig fort wie durch unter gewöhnlichem Atmosphärendruck stehendes Acetylgas (S. 415). Gemische von Schwefelkohlenstoffdampf mit Sauerstoff und mit Luft sind explosiv, nicht dagegen ein Gemisch von Schwefelkohlenstoff mit Stickoxyd, welches an der Luft unter Bildung von freiem Stickstoff, Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd mit ruhiger, heller Flamme abbrennt (S. 177).

Exotherme  
Verbin-  
dungen.

Der Schwefelkohlenstoffdampf besitzt anästhesirende und betäubende Eigenschaften und bewirkt bei längerer Einwirkung selbst kleinerer Mengen ernsthafte Vergiftungserscheinungen, die sich namentlich auf das Nervensystem erstrecken. In schwereren Fällen werden Störungen des Sensoriums (Geruch, Geschmack, Gehör oder Sehvermögen) und auch vollkommenes Irresein beobachtet. Man erklärt diese Giftwirkung des durch die Lungen aufgenommenen Schwefelkohlenstoffs durch die lösende Wirkung, welche dieser Körper auf das Fett, die roten Blutkörperchen und das Nervenmark ausübt. Da der Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel (vergl. S. 236) in manchen technischen Betrieben Verwendung findet, so ist hier sorgfältiger Verschluss der Apparate und gute Lüftung der Fabrikräume nicht nur im feuerpolizeilichen, sondern auch im sanitären Interesse geboten.

Physiologi-  
sche Eigen-  
schaften.

Verwen-  
dung.

Der Schwefelkohlenstoff wurde im Jahre 1796 gelegentlich hüttentechnischer Untersuchungen von Lampadius in Freiberg entdeckt, zunächst seiner Flüchtigkeit wegen mit dem Weingeist verglichen und als Schwefelalkohol bezeichnet, so lange seine Zusammensetzung noch nicht festgestellt war.

Geschicht-  
liches.

Der zwischen dem Kohlendioxyd und dem Kohlendisulfid (Schwefelkohlenstoff) in der Mitte stehende Körper, das Kohlenoxysulfid,  $\text{COS} = 59,63$ , findet sich anscheinend in vielen Mineralquellen als wirksamer Bestandteil und bildet sich bei der Einwirkung von Kohlenoxyd auf Schwefeldampf bei Glühhitze. Man stellt das Kohlenoxysulfid gewöhnlich aus Rhodankalium  $\text{KCNS}$  durch Einwirkung organischer oder anorganischer Säuren dar. Es bildet ein farbloses Gas von charakteristischem Geruche, welches 53,37 Prozent Schwefel, 26,64 Prozent Sauerstoff, 19,99 Prozent Kohlenstoff enthält und die Dichte 2,105 (berechnet 2,065) besitzt. Es verdichtet sich bei  $0^\circ$  unter einem Drucke von  $12\frac{1}{2}$  Atmosphären zu einer Flüssigkeit, die bei niedriger Temperatur

Kohlen-  
oxysulfid.

erstarrt. Wasser absorbiert ungefähr sein gleiches Volumen Kohlenoxy-  
sulfidgas. Die wässrige Lösung besitzt den eigentümlichen Geruch  
des Gases und einen prickelnden Geschmack. Alkalien und namentlich  
auch Ammoniak absorbieren es sofort unter Verschwinden des Geruchs,  
während Schwefelkohlenstoff von Ammoniak nur schwierig und lang-  
sam absorbiert wird. Verdünnte Säuren entwickeln aus der alkalischen  
Lösung Kohlendioxyd und Schwefelwasserstoffgas.

Amido-  
methan-  
disulfo-  
säure.

Eine sehr interessante schwefelhaltige Verbindung des Kohlenstoffs  
ist die Amidomethandisulfosäure  $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}(\text{SO}_3\text{H})_2$ , die sich beim Ein-  
tragen von gepulvertem Cyankalium in eine wässrige Lösung von  
Kaliumdisulfit bildet und durch konzentrierte Salzsäure aus dieser Lösung  
in Form ihres schwer löslichen sauren Kaliumsalzes abgeschieden  
werden kann.

100 g 99 prozentiges Cyankalium werden gröblich zerstoßen und in eine  
Kaliumdisulfitlösung eingetragen, welche durch Sättigen einer Lösung von  
150 g Ätzkali in 600 g Wasser mit Schwefeldioxyd dargestellt ist. Nachdem  
man das Cyankalium durch Umschütteln in Lösung gebracht hat, erwärmt  
man auf einem Wasserbade, wobei die anfangs saure Flüssigkeit nach einer  
halben Stunde alkalische Reaktion annimmt. Nun säuert man vorsichtig  
mit Salzsäure an, erwärmt wieder und wiederholt diese Behandlung so lange,  
bis die Flüssigkeit sauer bleibt. Die Operation nimmt  $1\frac{1}{2}$  bis 2 Stunden in  
Anspruch. Aus der erkalteten Lösung wird durch konzentrierte Salzsäure das  
schwer lösliche Sulfosalz ausgefällt und nach einigen Stunden abgesaugt. Die  
Ausbeute beträgt 150 g.

Diazo-  
methan-  
disulfo-  
säure.

Vermischt man das saure Kaliumsalz der Amidomethandisulfosäure  
(23 g) mit Wasser (34 ccm) und giebt eine 66 prozentige Kaliumnitrit-  
lösung (15 g) hinzu, so geht das Salz in Lösung und aus der orange-  
gelben Flüssigkeit scheidet sich nach dem Alkalischemachen mit Kali-  
lauge gelbes diazomethandisulfosaures Kalium  $\text{N}_2\text{C}(\text{SO}_3\text{K})_2 + \text{H}_2\text{O}$   
ab (18 g). Dieses Salz ist wichtig als Ausgangsmaterial für die Dar-  
stellung von Hydrazin (S. 192).

### Verbindungen des Kohlenstoffs mit den Halogenen.

Tetrachlor-  
kohlenstoff.

Kohlenstoff verbindet sich mit den Halogenen, mit Ausnahme des  
Fluors, nicht direkt. Das Chlorid des Kohlenstoffs  $\text{CCl}_4$  (Tetrachlor-  
kohlenstoff, Perchlormethan, Kohlenstofftetrachlorid) stellt man durch  
Einwirkung von Chlor auf Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart eines  
Chlorüberträgers (Antimontrichlorid, Aluminiumchlorid) dar. Es bildet  
eine farblose, nach Rheinwein riechende Flüssigkeit vom spezifischen  
Gewicht 1,63, die bei niedriger Temperatur krystallinisch erstarrt, bei  
etwa  $-25^\circ$  schmilzt und bei  $77^\circ$  siedet. Den Namen Perchlor-  
methan hat das Kohlenstofftetrachlorid erhalten, weil er das End-  
produkt der Einwirkung von Chlorgas auf Methan ist, die, namentlich  
im Sonnenlicht, sich nach der Gleichung





vollzieht. Dabei bilden sich aber noch drei Zwischenprodukte, welche ausser Kohlenstoff und Chlor noch Wasserstoff enthalten. Das Chlor bildet somit aus dem Methan vier verschiedene Substitutionsprodukte, und analog verhalten sich die übrigen drei Halogene. Die Eigenschaften der so entstehenden 16 Verbindungen sind in nachfolgender Tabelle zusammengestellt.

*Tabelle der Substitutionsprodukte des Methans mit ein bis vier Atomen Halogen.*

<i>Chlormethyl:</i> Siedep. $-22^{\circ}$	<i>Brommethyl:</i> $+4\frac{1}{2}^{\circ}$	<i>Jodmethyl:</i> $+44^{\circ}$	<i>Fluormethyl:</i> Gas; kritischer Punkt $+45^{\circ}$
<i>Methylenchlorid:</i> Siedep. $+42^{\circ}$	<i>Methylenbromid:</i> Siedep. $+99^{\circ}$	<i>Methylenjodid:</i> Siedep. $180^{\circ}$	<i>Methylenfluorid:</i> Gas
<i>Chloroform:</i> Schmelzp. $-83^{\circ}$ Siedep. $+62^{\circ}$	<i>Bromoform:</i> Schmelzp. $-9^{\circ}$ Siedep. $+151^{\circ}$	<i>Jodoform:</i> Schmelzp. $+119^{\circ}$ nicht ohne Zer- setzung flüchtig	<i>Fluoroform:</i> Gas
<i>Chlorkohlenstoff:</i> Schmelzp. $-25^{\circ}$ Siedep. $+77^{\circ}$	<i>Bromkohlenstoff:</i> Schmelzp. $+93^{\circ}$ Siedep. $+189^{\circ}$	<i>Jodkohlenstoff:</i> nicht schmelzbar nicht destillirbar	<i>Fluorkohlenstoff:</i> Gas Siedep. $-15^{\circ}$

Der Tetrachlorkohlenstoff besitzt in hohem Grade die Fähigkeit, Fette und andere organische Substanzen aufzulösen, und findet daher als Lösungsmittel und Fleckenreinigungsmittel Verwendung. Für letzteren Zweck eignen sich chlorkohlenstoffhaltige Mischungen ganz besonders, da der Chlorkohlenstoff im Gegensatz zu den meisten andern leicht flüchtigen Kohlenstoffverbindungen vollkommen unverbrennbar ist und daher solchen Gemischen große Feuersicherheit verleiht. Ausserdem findet der Chlorkohlenstoff in der Farbenindustrie zur organischen Synthese Verwendung; ähnlichen Zwecken dient namentlich das Brommethyl und Jodmethyl. Anästhetische und schlafbringende Eigenschaften, die ja auch in gewissem Masse den anorganischen Chloriden zukommen (vergl. S. 299), sind besonders bei den Methanderivaten mit ungerader Anzahl von Chloratomen ausgeprägt. Das Chlormethyl, welches sich infolge seines niederen Siedepunktes und seiner beträchtlichen Verdunstungskälte besonders als Lokalanästhetikum eignet, wird zu diesem Zwecke technisch durch Einwirkung von Salzsäuregas auf eine Lösung von Chlorzink in Methylalkohol dargestellt (ebenso Chloräthyl aus Äthylalkohol oder Weingeist); das Chloroform bereitet man durch Destillation von verdünntem Weingeist mit Chlorkalk. Die

Verwendung der Halogenverbindungen des Kohlenstoffs.



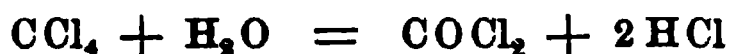
den Halogenverbindungen des Kohlenstoffs eigenen antiseptischen Wirkungen treten besonders beim Jodoform hervor, welches sich durch Einwirkung von Alkali auf Jod bei Gegenwart organischer Substanzen bildet und durch Elektrolyse einer Jodkaliumlösung bei Gegenwart von Alkohol oder Aceton dargestellt wird. Der Fluorkohlenstoff  $\text{CF}_4$  hat insofern ein gewisses Interesse, als er das einzige Halogenderivat des Kohlenstoffs ist, welches durch direkte Vereinigung der Komponenten erhalten werden kann. Nach Moissan bildet sich Fluorkohlenstoff technisch in grossen Massen als gasförmiges Nebenprodukt bei der Aluminiumdarstellung.

Phosgen.

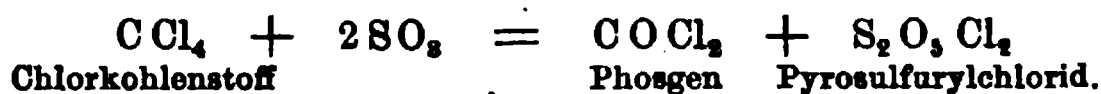
Mit Wasser zersetzt sich der Tetrachlorkohlenstoff sehr langsam nach der Gleichung:



in Kohlendioxyd und Chlorwasserstoff; bei Gegenwart von Alkalien oder bei hoher Temperatur verläuft diese Umsetzung rascher. Als Zwischenprodukt bildet sich dabei durch Einwirkung von nur einem Molekül Wasser



das Chlorid der Kohlensäure  $\text{COCl}_2$ , ein überaus reaktionsfähiger Körper (vgl. S. 440), der sich nur unter ganz bestimmten Bedingungen vor weiterer Umwandlung bewahren läßt. Man stellt ihn dar durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Tetrachlorkohlenstoff:

Darstellung  
des Phos-  
gens.

100 ccm Tetrachlorkohlenstoff werden in einem Rundkolben *K* von 300 ccm Inhalt im kochenden Wasserbade zum lebhaften Sieden erhitzt und aus einem Tropftrichter *T* mit zur Spitze ausgezogenem Halse 120 ccm 80prozentige rauchende Schwefelsäure in der durch beistehende Zeichnung (s. Figur 204) erläuterten Weise so zugegeben, daß jeder Tropfen des Anhydrids zuerst in dem senkrecht stehenden Kugelhühler mit den aufsteigenden Dämpfen des Tetrachlorids in innige Berührung gelangt und dann erst in das Siedegefäß herabfällt. Das in regelmässigem Strome entwickelte Phosgen wird in einer ganz aus Glas geblasenen Waschflasche *W* mit wenig<sup>1)</sup> konzentrierter Schwefelsäure gewaschen, um die Dämpfe von Schwefelsäureanhydrid und Pyrosulfurylchlorid zurückzuhalten, und in einer mit Kältemischung umgebenen Hofmann'schen Vorlage *H* (S. 256 und 447) verdichtet. Die Waschflasche erwärmt sich leicht etwas, so daß man sie zweckmässig in ein Becherglas mit kaltem Wasser einstellt. Bei den Verbindungen muß Glas an Glas stoßen; die Dichtungen stellt man am besten nur durch Gummischlauchstücke her.

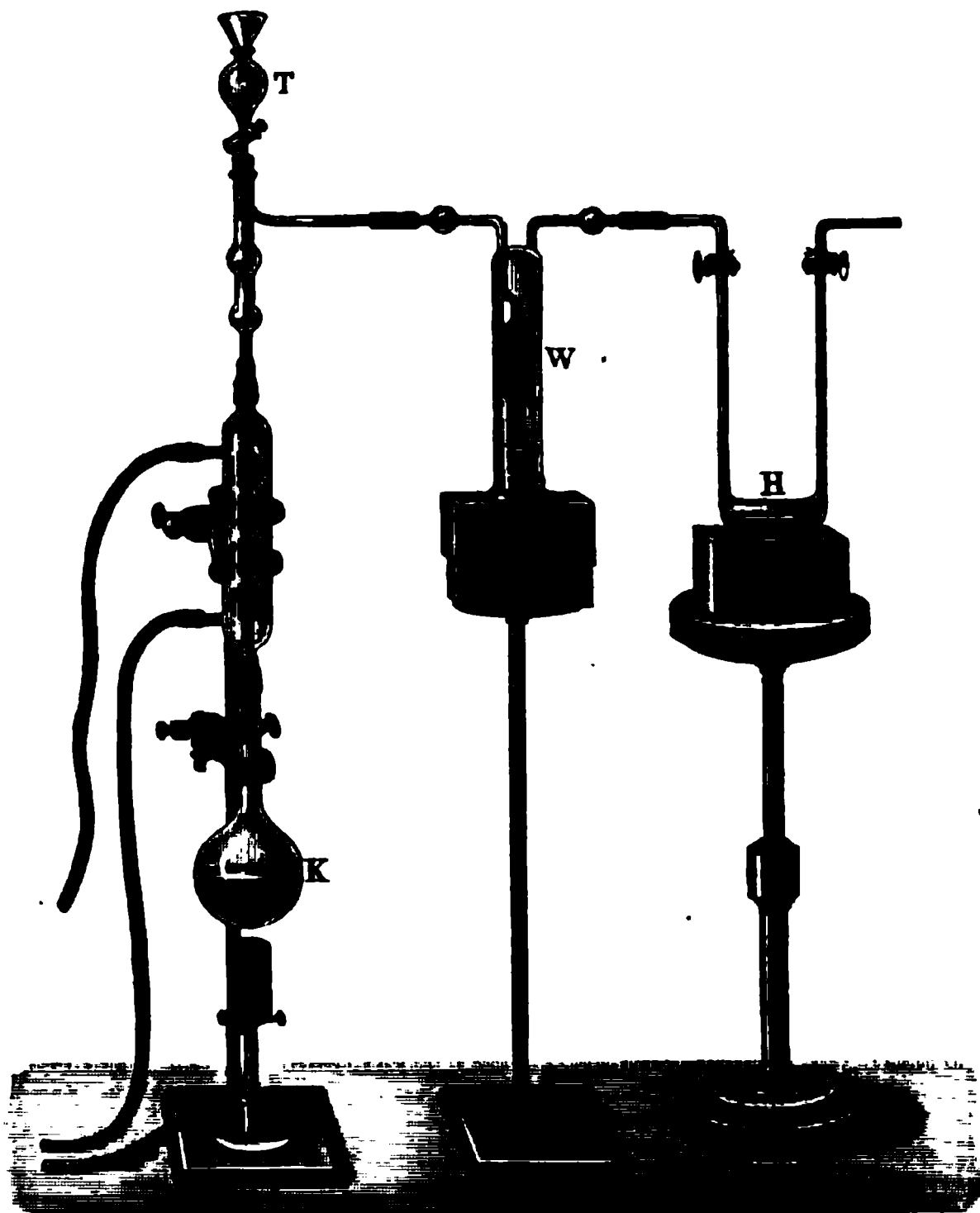
Das Phosgen verdichtet sich nach diesem Verfahren sehr leicht, da es mit keinerlei andern Gasen verunreinigt ist. Die Ausbeute an rohem Kohlenoxychlorid entspricht 90 Prozent der Theorie. Man rektifiziert das Destillat, indem man das Siedegefäß mit der Hand erwärmt, das gasförmige Phosgen nochmals durch Schwefelsäure streichen läßt und in einer Kältemischung

<sup>1)</sup> Eine hohe Schicht Säure würde Druck im Apparate erzeugen und das Zufliessen des Anhydrids dadurch verhindern.

kondensirt. Ein wenig Tetrachlorkohlenstoff und Pyrosulfurylchlorid, die das rohe Phosgen verunreinigen, bleiben bei der Rektifikation zurück.

Kohlenoxychlorid entsteht auch durch Oxydation des Chloroforms und wird technisch so gewonnen, daß man ein Gemisch von Chlorgas und Kohlenoxydgas dem direkten Sonnenlichte aussetzt. Von dieser Bildungsweise stammt der Name Phosgen (vom griechischen  $\phi\omega\varsigma$ ,

Fig. 204.



*Apparat zur Darstellung von Phosgen.*

K Kolben mit  $\text{OCl}_4$ ; T Tropftrichter mit Schwefeltrioxyd; W Waschflasche mit Schwefelsäure; H Hofmann'sche Vorlage zur Kondensation des Phosgens.

*phos*, das Licht, und  $\gamma\epsilon\nu\nu\acute{\alpha}\omega$ , *gennao*, ich erzeuge); zur Nachahmung im Laboratorium eignet sich diese Bereitungsweise nicht, da reines Kohlenoxyd zu kostspielig herzustellen ist und das aus glühenden Kohlen gewonnene Kohlenoxyd leicht Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffe mit sich führt, die bei der Belichtung mit Chlorgas zu sehr heftigen Explosionen führen können.

Das Chlorkohlenoxyd (Karbonylchlorid, Kohlenoxychlorid, Dichlormethanal) bildet eine wasserhelle, bei  $+8^\circ$  siedende Flüssigkeit, die bei  $0^\circ$  das spezifische Gewicht 1,432 besitzt. Bei Zimmertemperatur ist

Eigen-  
schaften des  
Phosgens.

das Chlorkohlenoxyd also luftförmig; das Gas besitzt einen sehr durchdringenden, unangenehm erstickenden Geruch; von heißem Wasser wird es rasch in Salzsäure und Kohlendioxyd zerlegt. Es ist sehr leicht löslich in Eisessig, Benzol und andern Kohlenwasserstoffen. Metalle, z. B. Kalium, Zink, Zinn, Arsen, Antimon entziehen bei höherer Temperatur dem Chlorkohlenoxyd sein Chlor; bei niedriger Temperatur wird das Phosgen durch Antimon nicht verändert und läßt sich daher durch Antimonpulver von beigemengtem Chlor befreien.

### Chemische Technik und Experimente.

Gasabsorbierende und entfärbende Kraft der Holzkohle.

Um die gasabsorbierende Kraft der Holzkohle anschaulich zu machen, füllt man einen Glaszylinder über Quecksilber mit Ammoniakgas, nimmt hierauf mittels einer Zange eine glühende Kohle aus dem Ofen, taucht sie rasch unter das Quecksilber der pneumatischen Wanne, um sie auszulöschen,

Fig. 205.

und bringt sie, ohne sie wieder aus dem Quecksilber herauszunehmen, in den mit Ammoniakgas gefüllten Cylinder, wobei rasch eine sehr beträchtliche Volumverminderung des Gases eintritt.

Um die entfärbende Kraft namentlich der Knochenkohle zu zeigen, kocht man Rotwein einige Minuten lang mit frisch ausgeglühter Knochenkohle und filtrirt. Das Filtrat ist, wenn lange genug gekocht und die Qualität der Kohle eine gute war, farblos.

Die Darstellung des Kohlendioxydgases geschieht im Kipp'schen Apparate (S. 91 und 275) aus Marmor und verdünnter Salzsäure (1:1). Wenn man das Kohlendioxyd ganz rein haben will, so muß man die ersten sich entwickelnden Partien in die Luft entweichen lassen.

Außerordentlich glänzende Experimente lassen sich mit dem flüssigen

Darstellung von Kohlendioxydgas.

*Stativ für Flaschen mit flüssigem Kohlendioxyd.*

*K Cylinder für Kohlendioxyd, s und s' Schrauben, a a horizontale Achse, v Ventil, r Ventilrad.*

Experimente mit flüssigem und festem Kohlendioxyd.

Kohlendioxyd anstellen, welches unter dem Namen „flüssige Kohlensäure“ jetzt infolge seiner Verwendung beim Bierauschank überall leicht zu haben ist. Man befestigt eine der käuflichen eisernen Flaschen mit flüssigem Kohlendioxyd in einem eisernen Stativ (Figur 205), in welchem es durch die

Schraube *s* festgehalten wird, während eine zweite Schraube *s'* es gestattet, den um die horizontale Achse *aa* drehbaren Cylinder *K* in jeder Stellung festzuhalten. Solange das Ventil *v*, wie auf unserer Zeichnung, nach oben gerichtet ist, entströmt beim Aufdrehen des Ventilrades *r* nur gasförmiges Kohlendioxyd; anders dagegen, sobald man den Cylinder *K* in umgekehrter Stellung fixiert, so daß das flüssige Kohlendioxyd direkt auf dem Ventilverschlusse aufliegt. In diesem Falle strömt das Kohlendioxyd in flüssiger Form aus und wird unter gewöhnlichem Drucke durch die Verdunstungskälte sofort fest. Es gelingt sehr leicht, das feste Kohlendioxyd kilogrammweise zu sammeln, wenn man es nur vermeidet, den von Natterer zu diesem Zwecke angegebenen, höchst ungeeigneten Apparat aus Messingmetall

Fig. 206.

Fig. 207.

*Stempel S zum Pressen von festem Kohlendioxyd.*

*S Stempel aus hartem Holz, e Fassung aus Schmiedeeisen, v cylindrische Verlängerung mit kleinerem Durchmesser, u runde Holzunterlage.*

*Form zum Pressen von festem Kohlendioxyd.*

*F Form aus hartem Holz, E Eisenring, K polierte Metallkugel für die Versuche mit festem Kohlendioxyd.*

zu verwenden. Gerade mit Metallen darf man das feste Kohlendioxyd durchaus nicht in Berührung bringen, wenn man es in festem Zustande bewahren will; man muß vielmehr möglichst schlechte Wärmeleiter anwenden. Man schraubt bei *v* ein hölzernes Mundstück an und bindet um dieses die Öffnung eines Sackes aus grobem Wollstoff von etwa 30 cm Länge und 25 cm Breite fest. Öffnet man jetzt das Ventil, so füllt sich der Sack in wenigen Minuten mit schneeartigem Kohlendioxyd, welches direkt zur Herstellung von Kältemischungen geeignet ist. Will man das feste Kohlendioxyd dagegen einige Stunden aufbewahren, so preßt man es unter einer Schraubenpresse zu Cylindern oder Scheiben zusammen, welche sich, in ein wollenes Tuch eingewickelt, unter gewöhnlichem Drucke recht gut halten.

Figur 206 zeigt einen Stempel *S* aus hartem Holz, wie er sich zum Pressen von Kohlendioxyd eignet. Der Stempel *S* hat eine Länge von 8,5 cm und einen Durchmesser von 4,5 cm; am oberen Ende, welches mit Kohlendioxyd nicht in Berührung kommt, ist er mit einer festen eisernen Fassung *e* versehen, um dem starken Drucke der Schraubenpresse besser widerstehen zu können. Die hölzerne Form *F*, welche der Haltbarkeit wegen mit einem starken Eisenringe *E* umschmiedet ist (Figur 207), wird auf die runde Holzunterlage *u* (Figur 206) aufgesetzt und mit schneeförmigem Kohlendioxyd möglichst schnell angefüllt, was mit den Händen oder auch unter Zuhilfenahme von Löffeln aus Holz oder Horn geschehen kann. Dann setzt man den genau in die Form *F* passenden Stempel *S* mit seiner Hirnseite *v* auf die Form auf und preßt unter einer kräftigen Schraubenpresse, bis das schneeförmige Kohlendioxyd zu einem harten, eisähnlichen, flachen Cylinder zusammengedrückt ist. Diese flachen Scheiben von festem Kohlendioxyd lassen sich nicht ohne weiteres aus der Form entfernen: man setzt am besten die Form *F* auf einen hölzernen Rahmen (Figur 208), der äußerlich die gleichen Dimensionen, aber eine etwas weitere Bohrung (von 5,2 cm

*Darstellung eisförmigen Kohlendioxyds.*

Durchmesser) besitzt und drückt jetzt mit der Schraubenpresse langsam den Stempel *S* weiter hinein, bis der Cylinder von Kohlendioxydeis herausfällt. Mit solchen Cylindern lassen sich nun eine Reihe von Experimenten anstellen, von denen die wichtigsten folgende sind: 1. Eiaförmiges Kohlendioxyd ist schwerer als Wasser. Man wirft ein Bruchstück von eiaförmigem Kohlendioxyd in einen Cylinder mit Wasser: im Gegensatz zu dem schneeförmigen Dioxyd sinkt das Stück sofort unter und entwickelt einen gleichmäßigen Strom von Gas; zugesetzte Lackmuslösung wird schwach gerötet (Seite 451, Versuch 1), aus Barytwasser fällt Baryumkarbonat (vergleiche Seite 452, Versuch 4). 2. Bei Berührung mit einem guten Wärmeleiter entwickelt das Kohlendioxydeis äußerst stürmisch Gas. Man setzt eine große polierte Metallkugel aus Messing oder Stahl (*K* auf Figur 207) auf eine Scheibe von Kohlendioxydeis: das unter starkem Druck entwickelte

Fig. 208.

Fig. 209.

*Rahmen von Holz als Unterlage  
zum Herausdrücken der Scheiben  
von festem Kohlendioxyd.*

*Fluche Schale aus festem Kohlen-  
dioxyd, gefüllt mit Quecksilber-  
krystallen.*

Kohlendioxydgas überwindet den Widerstand, welchen die polierte Kugeloberfläche dem Entweichen darbietet, rhythmisch und erzeugt dadurch einen mächtigen, tiefen, weit vernehmbaren Ton. Bald wird die Kugel sehr kalt und der Ton läßt nach; durch Anfassen der Kugel mit der Hand wird ihr genügend Wärme zugeführt, um das Experiment wiederholen zu können. Zum Gelingen dieses Versuches ist es notwendig, daß die Metallkugel sehr sorgfältig polirt und nicht zu klein ist (etwa 2 cm im Durchmesser). 3. Das aus dem Kohlendioxydeis entwickelte Gas steht unter starkem Drucke. Drückt man eine körperwarmer Taschenmesserklänge oder einen blanken Schlüssel fest auf ein Stück festes Kohlendioxyd, so entstehen äußerst schrille, laute Töne. 4. Die Temperatur des festen Kohlendioxyds liegt weit unterhalb des Schmelzpunktes des Quecksilbers. Zur Ausführung dieses Versuches ist dem Stempel *S* die eigentümliche Form gegeben, welche Figur 208 zeigt; er besitzt eine 5 mm hohe Verlängerung *v*, welche den kleineren Durchmesser 3,4 cm besitzt. Dadurch wird bewirkt, daß die aus dem Kohlendioxydschnee gepressten Scheiben eine randartige Erhöhung erhalten und somit kleine Schalen darstellen, welche mit Quecksilber gefüllt werden können. Man läßt das Quecksilber etwa eine Minute darin verweilen, bis die vibrierende Bewegung am Rande der Flüssigkeit aufgehört hat, und gießt dann schnell das flüssig gebliebene Quecksilber ab. Die Kohlendioxydschale zeigt sich dann erfüllt mit prächtig glänzenden Quecksilberkrystallen, welche ganz haltbar sind (Figur 209). Damit sie nicht durch Bereifen mit Wasserdampf unansehnlich werden, bedeckt man das Kohlendioxydschälchen sogleich mit einem passenden Uhrglase und kann das Präparat dann auf einem Porzellanteller bequem in einem größeren Auditorium cirkuliren lassen.

Experi-  
mente mit  
Kohlen-  
dioxydgas.

Folgende Versuche sind geeignet, die chemischen Eigenschaften des gasförmigen Kohlendioxyds zu veranschaulichen.

1. Lackmustinktur, mit Kohlendioxydgas geschüttelt, wird weinrot gefärbt, infolge Bildung von Kohlensäure  $H_2CO_3$ .

2. Das Kohlendioxyd unterhält nicht die Verbrennung der Körper. Ein in eine mit Kohlendioxyd gefüllte Flasche eingesenktes brennendes Kerzchen erlischt.

3. Das bedeutende Volumgewicht des Kohlendioxyds und die daraus sich ergebenden Folgerungen lassen sich folgendermaßen veranschaulichen.

Wegen seines bedeutenden Volumgewichtes läßt sich das Kohlendioxyd in leeren Cylindern trocken auffangen. Man leitet zu diesem Behufe das Gas mittels einer Leitungsröhre bis auf den Boden eines vollkommen trockenen Glas-cylinders, Fig. 210. Die Luft wird daraus allmählich verdrängt und das Kohlendioxyd nimmt, von unten nach oben fortschreitend, ihre Stelle ein. Man kann dies einfach dadurch zeigen, daß man ein an einem umgebogenen Drahte befestigtes Kerzchen brennend in den Cylinder senkt. Anfänglich brennt das Kerzchen, bis auf den Boden des Cylinders gesenkt, fort, bald aber erlischt es, wenn es bis zur Hälfte eingesenkt wird, und so geht dies in dem Grade, wie das Kohlendioxyd den Cylinder mehr und mehr anfüllt, in der Weise fort, daß das Kerzchen immer weiter oben schon erlischt, bis es, an die Mündung des Cylinders gebracht, nicht mehr fortbrennt, da dann der Cylinder mit Kohlendioxydgas gefüllt ist.

*Kohlendioxyd ist schwerer als Luft.*

Man kann das so in einem Cylinder gesammelte Kohlendioxyd aus einem Ge-

*Umgießen von Kohlendioxyd.*

fäße in ein anderes Gefäß übergießen, ganz ähnlich wie eine Flüssigkeit (Fig. 211). Daß die Umfüllung in der That stattgefunden hat, erkennt man daran, daß nun ein in den vorher mit Kohlendioxyd gefüllten Cylinder A gesenktes brennendes Kerzchen fortbrennen, in B dagegen erlöschen wird.

Man kann ferner eine an der Luft brennende Kerze dadurch auslöschen, daß man Kohlensäuregas darüber gießt. Um diesen Versuch anzustellen,

füllt man einen möglichst grossen, weit- und kurzhalsigen Glaskolben über Wasser mit Kohlendioxyd und gießt nun genau so, wie wenn es eine Flüssigkeit wäre, den Inhalt desselben auf eine brennende, darunter gestellte Kerze. Sie erlischt unmittelbar und zwar gerade so, wie wenn man Wasser darüber gegossen hätte.

Bringt man ein Becherglas auf der Wage genau ins Gleichgewicht, und gießt nun Kohlendioxydgas in das Becherglas, so sinkt die Wagschale.

4. Um die Eigenschaft des Kohlendioxyds, Kalkwasser zu trüben, anschaulich zu machen, leitet man in einen mit frisch bereitetem Kalkwasser etwa zur Hälfte gefüllten Glaszylinder Kohlendioxyd. Es erfolgt sogleich Trübung und Niederschlag. Führt man aber mit dem Einleiten des Kohlendioxyds länger fort, so löst sich, indem sich doppeltkohlensaures Calcium bildet, der entstandene Niederschlag wieder auf. Kalkwasser überzieht sich an der Luft bald mit einem Häutchen von kohlensaurem Calcium, wodurch das Vorkommen des Kohlendioxyds in der atmosphärischen Luft erwiesen ist;

#### *Absorption des Kohlendioxyds durch Wasser oder Kalklauge.*

wenn man durch eine weite, an beiden Enden offene Glasröhre in eine Flasche ausatmet, in der sich Kalkwasser befindet, so wird dasselbe sogleich stark getrübt, und schon nach wenigen Atemzügen ist ein deutlicher Niederschlag gebildet, woraus sich das reichliche Vorhandensein der Kohlensäure in der Expirationsluft ergibt.

5. Dafs bei der Verbrennung jedes kohlenstoffhaltigen Körpers Kohlensäure gebildet wird, zeigt man dadurch, dafs man ein Kerzchen in einer mit Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft gefüllten Flasche einige Zeit brennen läfst und dann Kalkwasser in die Flasche bringt und schüttelt. Das Kalkwasser wird deutlich getrübt sein.

Verbrennung des  
Diamanten.

6. Um einen Diamanten im Sauerstoffgase zu verbrennen, befestigt man einen kleinen Ausschufsdiamanten mittels etwas Gipsbrei an dem einen Ende eines Stückes eines thönernen Pfeifenstiels, dessen anderes Ende an einem umgebogenen Eisendrahte befestigt ist, erhitzt ihn vorerst entweder im Knallgasgebläse oder mittels der Mitscherlich'schen Lampe (S. 90) zum lebhaften Glühen und taucht ihn dann rasch in eine mit Sauerstoffgas gefüllte Flasche. Er verbrennt darin vollständig, und die gebildete Kohlensäure läfst sich durch Kalkwasser nachweisen.

7. Dafs das Kohlendioxyd von Wasser absorbirt wird, läfst sich dadurch zeigen, dafs man in eine lange, mit Wasser gefüllte, an einem Ende verschlossene Glasröhre, Figur 212, Kohlendioxyd in langsamem Strome einleitet. Die Blasen werden um so kleiner, je höher sie in der mit Wasser



gefüllten Glasröhre emporsteigen. Färbt man das Wasser mit Lackmus, so sieht man bald die blaue Färbung in Weinrot übergehen und damit die Absorptionsfähigkeit für das Gas aufhören. Taucht man nun das mit Kohlendioxyd gefüllte Rohr in Kalilauge, so verschwindet das Gas sehr schnell und vollständig.

8. Um die Bildung von Kohlenstoff aus Kohlendioxyd mittels Magnesium zu zeigen, wird in einem Kipp'schen Apparate oder in der Woulff'schen Flasche (Figur 213) Kohlendioxyd entwickelt, welches in der

Kohlenstoff aus Kohlendioxyd mittels Magnesium.

### *Kohlenstoff aus Kohlendioxyd.*

sich anschließenden, Schwefelsäure enthaltenden Waschflasche getrocknet wird. In die an letztere luftdicht angepaßte Kugelhöhre bringt man etwas pulverförmiges Magnesium, verdrängt im ganzen Apparate die Luft durch Kohlendioxyd und erhitzt hierauf die Kugel mittels eines Bunsenbrenners. Bei beginnender Rotglut findet eine glänzende Feuererscheinung statt, das Magnesium verbrennt auf Kosten des im Kohlendioxyd enthaltenen Sauerstoffs. Um diesen Versuch noch überzeugender zu gestalten, schließt man den Zutritt der atmosphärischen Luft am besten vollständig ab, indem man an das andere Ende der Kugelhöhre ein abwärts gerichtetes Glasrohr anschließt, das in Quecksilber taucht. Wenn der Kohlendioxydstrom nicht ein sehr lebhafter ist, wird er durch das brennende Magnesium so vollständig aufgebraucht, daß das Quecksilber sofort in dem Rohre in die Höhe steigt. In dem Kugelrohre bildet sich ein schwarzes Gemenge von Kohlenstoff mit Magnesia, mit einem dünnen Hauch von weißer Magnesia bedeckt, da an der Oberfläche der abgeschiedene Kohlenstoff unter der weiteren Einwirkung von Kohlendioxyd wieder in Form von Kohlenoxyd vergast wird.

Die Bildung des Acetylen bei der unvollständigen Verbrennung des Leuchtgases zeigt sich bei einem Bunsenbrenner, der mit zurückgeschlagener Flamme, d. h. an den unteren Luftzuführungsöffnungen brennt. Leitet man die Produkte der unvollständigen Verbrennung durch ein Trichterrohr in Flaschen, die mit ammoniakalischen Lösungen von Kupferchlorür und von Chlorsilber gefüllt sind, so schlägt sich hier Acetylenkupfer und Acetylen-silber nieder.

Acetylen aus Leuchtgas.

Zur Erläuterung der das Leuchten der Flamme bedingenden Momente läßt man Wasserstoffgas, Leuchtgas, Ölgas und Acetylen aus Schwalben-

Versuche  
zur Theorie  
der Flamme.

schwanzbrennern (Figuren 214 bis 216), aus Zweilochbrennern (Figuren 217 bis 219) oder aus Argandbrennern (Figuren 220 und 221) neben einander brennen. Das Acetylen giebt eine blendend weiße Flamme von außerordentlicher Lichtintensität, die andern Gase geben stufenweise Flammen

Fig. 214.

Fig. 215.

Fig. 216.



#### Schwabenschwanzbrenner.

Lochbrennern ausströmen lassen, als gewöhnliches Leuchtgas. Bei dem Acetylen müssen die Brenner ganz außerordentlich fein geschnitten oder gebohrt sein, und das Gas muß unter stärkerem Drucke (8 bis 12 cm Wassersäule) aus-

Fig. 217.

strömen als Leuchtgas. In besonders vollkommenem Maße werden diese Bedingungen erfüllt durch Zweilochbrenner, welche neuerdings von der Schweiz aus in den Handel kommen (Fig. 217 bis 219). Die Ausströmungsöffnungen sind hier in Edelstein (Rubin oder Saphir) gebohrt und zur Vermeidung von Verunreinigungen mit einer durchlochten Schutzkappe (Figur 218)

#### Zweilochbrenner für Acetylen, in Edelstein gebohrt.

versehen. Zu Demonstrationszwecken sind für das Acetylen sehr kleine Zweilochbrenner (Figur 219) zweckmäßig, welche in der Stunde nur 5 bis 10 Liter Gas verbrauchen ( $\frac{1}{4}$  Kubikfußbrenner). Die Leuchtkraft ist die fünfzehnfache gewöhnlichen Leuchtgases, bei Anwendung sehr kleiner

Brenner noch höher. Man rechnet bei einer Flamme, welche in der Stunde 150 Liter Gas verbraucht:

bei Leuchtgas . . . . .	16 Normalkerzen
„ Ölgas . . . . .	64 „
„ Acetylgas . . . . .	240 „

Gasflammen von geringer Leuchtkraft führe man durch ein T-Stück ein wenig Acetylgas zu und zeige die starke Zunahme der Leuchtkraft. Um die hohe Wärmeenergie zu zeigen, welche auftritt, wenn das Acetylen mit nichtleuchtender Flamme brennt, richte man einen kleinen Bunsenbrenner mit oben etwas verengtem Rohr oder besser einen Dessauerbrenner (S. 428) mit feiner Gasausströmungsöffnung (10 bis 27 Liter Gas pro Stunde) für Acetylgas (10 bis 15 cm Druck) her. Bei genügender Luftzufuhr erhält man eine nichtleuchtende, sehr heiße Flamme, welche sich für Auerlicht eignet.

Fig. 219.

—  
Zweilochbrenner für Acetylen, in Edelstein gebohrt.

Beim Karburieren des Leuchtgases benutzt man an Stelle des Acetylens dessen Polymerisationsprodukte, in erster Linie das Benzol (ein Triacetylen,  $C_6H_6$ ). Um die Wichtigkeit des Benzols für die Leuchtkraft der Gasflammen zu demonstrieren, entwickle man aus einem Kipp'schen Apparate oder auch einfach aus einer Woulff'schen Flasche Wasserstoffgas und lasse dieses durch eine Flasche streichen, auf deren Boden sich Benzol befindet. An diese Flasche füge man, wie es Figur 222 versinnlicht, die Ausströmungsröhre, eine bajonettförmig gebogene und in eine feine Öffnung endigende Glasröhre an. Zündet man nun das Gas, nachdem alle atmosphärische Luft aus dem Apparate ausgetrieben ist, an, so brennt es, da es den flüchtigen Kohlenwasserstoff dampfförmig mit sich führt, mit heller, leuchtender, weißer Flamme, und hält man eine kalte Porzellanplatte in die Flamme, so schlägt sich darauf der Kohlenstoff als Ruß nieder. Für das Gelingen dieses Versuches ist es wesentlich, daß die Röhre, welche den Wasserstoffentwicklungsapparat mit der das Benzol enthaltenden Flasche verbindet, nicht in die Flüssigkeit eintaucht, da es sonst einen unterbrochenen Gasstrom giebt, und sich dann das ausströmende Gas nicht zu einer gleichmäßigen Flamme entzünden läßt. Statt das Benzol als solches in die Flasche zu bringen, kann man besser mit Benzol getränkte Baumwolle in die Flasche geben.

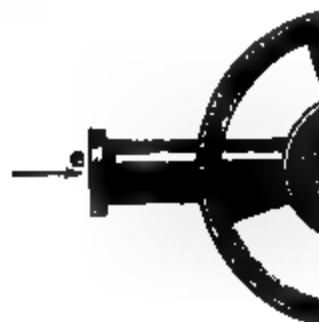
Karburieren  
des Leucht-  
gases.

In etwas anderer Form dient dem gleichen Zwecke der in Figur 223 und der in Figur 224 abgebildete Apparat. In beiden Fällen haben wir das Bild einer Karburierungsvorrichtung vor uns. In Figur 224 tropft das Benzol aus dem Scheidetrichter in das von Wasserstoff durchströmte Kugelrohr und wird dann sofort von dem Wasserstoff aufgenommen, was sich an dem Leuchtendwerden der Wasserstoffflamme bemerkbar macht. Die durch Figur 223 erläuterte Einrichtung hat den weiteren Vorteil, daß man das bei *g* ausströmende Wasserstoffgas abwechselnd mit leuchtender und auch wieder mit nichtleuchtender Flamme brennen lassen kann, je nachdem man

das Gas durch Öffnen des Hahnes *c* durch die mit Benzol getränkte Watte in *b* streichen lässt, oder durch Öffnen des Hahnes *d* durch das leere Rohr *a*.

Fig. 220.

Fig. 221.



Argandb

Das Hütchen *c* hat nur den fall von Benzoltropfen in verhindern.

Um zu zeigen, dass teilter glühender Körper *e* tend macht, giebt man in di rates Fig. 222 statt Benzol et eine sehr flüchtige Flüssigkeit. Das sich entwickelnde Wasserstoffgas nimmt in diesem Falle den Dampf des Chromylchlorids mit, und zündet man das entweichende Gas an, so brennt es mit einer leuchtenden, grünlichweißen Flamme, in der fein vertheiltes glühendes Chromoxyd suspendirt ist. Dass dem wirklich so ist, zeigt man einfach dadurch, dass man, wie im vorigen Versuche, eine Porzellanplatte in die Flamme hält. Es schlägt sich darauf schön grünes Chromoxyd nieder,

#### Argandbrenner.

*e* Gaszuleitungsröhr, *b* Ausströmungsöffnungen für das Gas, *d* Lampencylinder.



Fig. 222



*Die Wasserstoffflamme wird durch Benzoldampf leuchtend.*

welches sich auch beständig an der Ausströmungsöffnung der Glasröhre absetzt. Da dieselbe dadurch leicht verstopft werden kann, so ist es gut, sie nicht zu enge zu machen.

Um die Thatsache zu demonstrieren, daß die Flamme des Leuchtgases durch Zufuhr von Sauerstoff in ihrer Leuchtkraft bedeutend gesteigert werden

Fig. 223.



kann, wenn diese Zufuhr innerhalb gewisser Grenzen gehalten wird, genügt es, in Ermangelung eines Maugham-Gebläses (S. 124), ein sogenanntes Gaslötrohr mit seinem Mundende mit einem Sauerstoffgasometer, mit seiner seitwärts angebrachten Röhre aber mit der Gasleitung in Verbindung zu setzen. Öffnet man den

Fig. 224.

### Gaskarburierung.

Gasahn und zündet das aus der Lötrohrspitze ausströmende Gas an, so erhält man die Leuchtgasflamme, läßt man nun aber durch Öffnung des Hahnes des Sauerstoffgasometers vorsichtig Sauerstoffgas in die Flamme strömen, so erhält man bei umsichtig geregelter Sauerstoffzufuhr eine höchst brillante weiße Flamme.

Über die Struktur der Flamme gehen nachstehende Versuche Aufschluß:

*Wasserstoffgas brennt abwechselnd mit leuchtender und mit nichtleuchtender Flamme.*

Auf das Drahtnetz eines Berliner Brenners (Seite 428) von der in Figur 225 (a. f. S.) abgebildeten Form, wie dieselbe früher in chemischen Laboratorien vielfach üblich war, legt man eine Papierscheibe, in deren Mitte sich etwas Schießpulver befindet,

Versuche zur Erläuterung der Struktur der Flamme

öffnet den Hahn und entzündet nach einigen Sekunden das Gas in einiger Entfernung oberhalb des Drahtnetzes. Das Gas brennt nun oberhalb desselben, allein das Schießpulver in der Mitte der Flamme entzündet sich nicht. Dreht man aber nun den Hahn allmählich ab, bis die Verbrennungs-

zone der Flamme mit dem Schießpulver in Berührung kommt, so entzündet sich das Pulver, und das Papier verbrennt natürlich auch.

Noch eleganter verfährt man in nachstehender Weise: Auf den Gasschornstein einer Argandbrenner-Gaslampe, bei welcher der Luftzutritt von unten möglichst abgeschlossen ist, legt man ein Stück Straminpapier, und auf dieses, in die Mitte desselben, etwas Schießpulver und sechs Phosphorzündhölzchen, deren Köpfchen das Pulver berühren, deren Hölzchen aber über den Rand des Gasschornsteins hinausragen. Wenn man das Gas einige

Fig. 225.

Sekunden ausströmen laßt, so kann es von oben herab entzündet werden, ohne daß sich die Entzündung dem Pulver und den Streichzündhölzchen mitteilt, während das Papier und die Stiele bis an den Rand der Flamme abbrennen, und somit eine kreisrunde Scheibe des Papiers, welche unversehrt bleibt, den horizontalen Durchschnitt der Flamme erläutert. Abdrehen des Hahnes bewirkt schließlich auch hier die Entzündung. Befestigt man auf dem Straminpapier einen gewöhnlichen weißen Karton, und zwar in der Art, daß

*Die Mitte einer großen Gasflamme besitzt  
niedere Temperatur.*

seine Ebene rechtwinklig zu der des Straminpapiers steht, so erhält man, wenn das durch die Öffnungen des Straminpapiers strömende Gas entzündet wird, in dem unversehrt bleibenden Teile des Kartons einen vertikalen Durchschnitt der Flamme (A. W. Hofmann).

Experi-  
mente mit  
Schwefel-  
kohlenstoff.

Der Versuch, welcher die glänzende und ohne Explosion stattfindende Verbrennung des Schwefelkohlenstoffs im Stickoxydgase zeigt, wurde bereits beim Stickoxydgase beschrieben (S. 177). Um aber die heftige Explosion zu zeigen, welche stattfindet, wenn man ein Gemenge von Sauerstoff und Schwefelkohlenstoff mit einem brennenden Körper berührt, bringt man in eine mit Sauerstoffgas gefüllte Literflasche einige Tropfen Schwefelkohlenstoff, verschließt hierauf die Flasche mit dem Stopfen, schüttelt tüchtig, umwickelt sie hierauf sehr sorgfältig bis zum Halse herauf mit einem starken Tuche, befestigt einen brennenden Span an einem Stocke, öffnet die Flasche und führt den brennenden Span in ihre Mündung. Die Explosion erfolgt augenblicklich und ist gewöhnlich so heftig, daß das Tuch gewaltsam zerrissen und die Flasche in viele Stücke zertrümmert wird. Dieser Versuch ist daher nur mit großer Vorsicht anzustellen.

Die Bildung des starren Schwefelkohlenstoffhydrats zeigt man, indem man etwa 50 ccm Schwefelkohlenstoff in ein dünnwandiges Glaskölbchen bringt, dasselbe auf einen Strohkranz stellt, ein weites, mit dem Treibblasebalg des Glasblasetisches in luftdichter Verbindung stehendes Glasrohr gerade nur unter die Flüssigkeit taucht, und nun einen starken und raschen Luftstrom durch dieselbe treibt. Nach kurzer Zeit schlägt sich an der Innenwand des Gefäßes und am Glasrohre das Hydrat als schneeige Masse nieder, die, wenn das Glasrohr nicht weit genug gewählt ist, dasselbe verstopfen kann. Bald verdichten sich auch an der Oberfläche der Flüssigkeit blumenkohlartige, weiße Massen, dabei sinkt die Temperatur auf  $-17^{\circ}$  bis  $-18^{\circ}$ .

Zur Darstellung des Kohlenoxysulfids trägt man in ein erkaltetes Gemisch von 5 Vol. konzentrierter Schwefelsäure und 4 Vol. Wasser so viel gepulvertes Schwefelcyankalium ein, daß die Masse noch flüssig bleibt. Die Gasentwicklung beginnt sofort und kann durch abwechselndes Erwärmen und Abkühlen des das Gemisch enthaltenden Glaskolbens reguliert werden. Letzterer steht in luftdichter Verbindung mit drei U-Röhren, von welchen die erste mit Baumwolle gefüllt ist, die vorher mit feuchtem Quecksilberoxyd eingerieben wurde, während sich in der zweiten Stückchen nicht-vulkanisirten Kautschuks befinden; die dritte ist eine Chlorcalciumröhre. Die erste Röhre dient zur Entfernung der gleichzeitig gebildeten Blausäure, die zweite zur Absorption des Schwefelkohlenstoffs, die dritte, um das nun reine Gas zu trocknen. Es wird dann über Quecksilber aufgefangen.

Darstellung  
des Kohlen-  
oxysulfids.

Für die Aufbewahrung des Chlormethyls, des Phosgens und des Fluorkohlenstoffs dienen die schon beim Schwefeldioxyd (S. 256) besprochenen Apparate zur Kondensierung unvollkommener Gase.

Aufbewah-  
rung niedrig  
siedender  
Flüssig-  
keiten.

## Silicium, Si.

*Synonyma: Silicon, Kiesel; Кремний (kremni, russ.).*

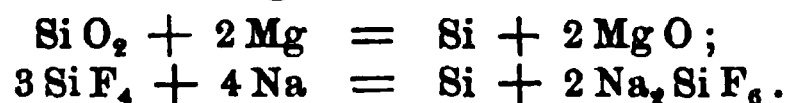
Atomgewicht Si = 28,18. Molekulargewicht unbekannt. Spezifisches Gewicht (Wasser = 1) 2,49. Vierwertig.

Das Silicium gehört zu den verbreitetsten irdischen Stoffen; seine Sauerstoffverbindung bildet den Hauptbestandteil der Urgesteine und sämtlicher Felsarten. Dem Gewichte nach besteht daher mehr als ein Viertel unserer ganzen Erdrinde aus Silicium (S. 52).

Vor-  
kommen.

Silicium bildet sich bei dem Hochofenprozesse durch Reduktion kieselsäurehaltiger Erze und bildet daher einen Bestandteil des Roheisens. Bei verhältnismäßig niedriger Temperatur gewinnt man es mit Hülfe von Metallen wie Magnesium, Aluminium, Kalium, Natrium. Diese Leichtmetalle scheiden das Silicium sowohl aus seinem Oxyd, als aus seinen Halogenverbindungen ab:

Bildung.



50 g trockenes Magnesiumpulver werden mit 200 g scharf getrocknetem Seesand (rundkörniger feiner Quarzsand) gemischt und die Masse in fünf Reagirröhren verteilt. Die Röhren spannt man nun der Reihe nach in eine eiserne Klammer und erhitzt sie mit der Gebläseflamme von unten nach oben vorschreitend, bis jeder Teil des Gemisches unter Erglühen in Reaktion getreten ist. Das Reaktionsprodukt<sup>1)</sup> wird gepulvert und mit dem zehnfachen Gewichte Zink in einem hessischen Tiegel bis zum eben beginnenden Verdampfen des Zinks erhitzt. Der Zinkregulus wird mit Wasser gewaschen und in Salzsäure aufgelöst, wobei das Silicium in glänzenden, dunkeln, regulären Krystallen zurückbleibt. Man wäscht dasselbe mit Wasser, erwärmt mit Salpetersäure und kocht endlich noch mit Wasser aus.

Darstellung.

Das krystallisierte Silicium bildet vollkommen undurchsichtige, metallglänzende, grauschwarze Krystallblätter, sehr ähnlich dem natürlichen Graphit und dem Hochofengraphit, oder lange, sechsseitige, eisengraue, im reflektierten Lichte rötliche und wie Eisenglanz irisierende

Eigen-  
schaften.

<sup>1)</sup> Die Reagensglastrümmer sind sogleich durch Einwerfen in Salzsäure von dem anhaftenden feuergefährlichen Siliciummagnesium zu befreien.



Eigen-  
schaften des  
krystalli-  
sirten

und

des amor-  
phen Sili-  
ciums.

Geschicht-  
liches.

Vor-  
kommen.

Prismen, die aber nur Aggregate von Tetraëdern und Oktaëdern sind, und fein zerrieben ein dunkelbraunes Pulver geben. Es ist härter als Glas, zeigt das specifische Gewicht 2,49 und ist ein vollkommener Leiter der Elektrizität. Bis zur Weissglühhitze in einem Strome von Sauerstoffgas erhitzt, verbrennt es weder, noch ändert es sein Gewicht und seinen Glanz. In stärkster Weissglut schmilzt es und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Mit kohlen-saurem Kalium zum Glühen erhitzt, zersetzt es unter Feuererscheinung die Kohlensäure, scheidet daraus Kohle ab und verwandelt sich in Siliciumdioxyd. Es wird von keiner Säure angegriffen, dagegen von einem Gemische von Salpetersäure und Flusssäure, sowie beim Erwärmen mit Kali- oder Natronlauge vollständig unter Wasserstoff-entwicklung aufgelöst. In trockenem Chlorgase gelinde geglüht, verbrennt es vollständig zu flüssigem Chlorsilicium. In feuchtem Chlorgase geglüht, geht es in Siliciumdioxyd über. Freies Fluor führt das Sili-cium schon ohne äussere Erwärmung unter Feuererscheinung in Fluor-silicium  $\text{SiF}_4$  über.

Das amorphe Silicium bildet dagegen ein dunkelbraunes, wie Kohle abfärbendes Pulver, leitet die Elektrizität nicht, löst sich in Flusssäure und verbrennt beim Erhitzen namentlich im Sauerstoffgase leicht zu Siliciumdioxyd. Beim starken Erhitzen unter Luftabschluss, sowie beim Umkrystallisiren aus geschmolzenem Zink oder Aluminium geht es in die krystallisirte Modifikation über.

Das amorphe Silicium wurde zuerst von Berzelius 1823 dargestellt, das krystallisirte von H. Sainte-Claire Deville entdeckt und von ihm und Wöhler näher studirt.

### Siliciumdioxyd, $\text{SiO}_2$ .

*Synonyma:* Kieselsäureanhydrid, Kieselerde, Kieselsäure; *Acide siliceux* (franz.); *silicions earth* (engl.); Кремневая кислота (*kremnje-waja kislota*, russ.).

Molekulargrösse unbekannt;  $\text{SiO}_2 = 59,94$ . Specifisches Gewicht des Bergkrystalles (Wasser = 1) 2,6, des Tridymits 2,3 bis 2,4, der amorphen Kieselerde 2,2. Prozentische Zusammensetzung: 52,99 Prozent Sauerstoff, 47,01 Prozent Silicium.

Kieselerde und Silikate gehören zu den verbreitetsten Körpern auf der Erde und finden sich besonders im Mineralreiche in zahlreichen Mineralien und Gebirgsarten. Alle Gesteine, in denen der Kalk nicht den Hauptbestandteil ausmacht, bestehen zum grössten Teile aus Kieselerde oder aus Silikaten. Krystallisirte Kieselerde (Siliciumdioxyd) findet sich mehr oder weniger rein als Bergkrystall, Quarz, Quarzsand, Sandstein, Amethyst, in den Kieselsteinen, während Jaspis, Feuerstein, Chalcedon, Achat, Opal (Kieselsinter) und Kieselgur zu den Polykieselsäuren zu gehören scheinen, da sie beim Glühen Wasser verlieren. Mineralien

und Gebirgsarten, welche aus Silikaten bestehen, sind unter anderen: Feldspat, Hornblende, Augit, Granat, Granit und Thonschiefer. Kieselsäure ist ferner ein Bestandteil aller Mineralquellen und besonders des Wassers vulkanischer Gegenden; so findet sie sich in den heißen Quellen des Reikums und im kochenden Geysir auf Island, an deren Ausflußöffnungen sich beträchtliche Inkrustationen von Kieselsäure (Kieselsinter) bilden. Erwähnenswert ist ferner das Vorkommen der Kieselerde als Hüttenprodukt in den Spalten des Gestelles und den Eisensauen der Hochöfen. Diese Kieselerde stellt seidenglänzende Fasern dar, die in konzentrischen Lagen um einen Mittelpunkt gruppiert sind. — Auch im Pflanzenreiche sind Kieselerde und Silikate sehr verbreitet; die Asche aller Pflanzen enthält geringe Mengen davon. In erheblicher Menge finden sie sich in der Asche der Halme der größeren Gräser, in den Halmen der Cerealien, im Schachtelhalme, Bambusrohr, in der glänzenden Rinde des sogenannten spanischen Rohres und in gewissen Equisetaceen, so *Equisetum hiemale* und *arvense*. Wegen des großen Kieselerdegehaltes der Asche dieser Pflanzen [über die Hälfte des Gewichtes der Asche von *Equisetum* besteht aus Kieselerde und die Asche von *Calamus Rotang* (spanisches Rohr) besitzt geradezu die Zusammensetzung eines Calcium-Magnesiumsilikats] wird dieselbe häufig zum Schleifen und Poliren benutzt. Im Tierreiche treten zwar Kieselerde und Silikate mehr zurück, doch finden sie sich auch hier in erheblicher Menge als Bestandteil des Panzers gewisser Infusorien: das Residuum der Verwesung dieser Tiere ist der Kieselgur oder die Infusorienerde, wie sie z. B. bei Berlin und bei Oberohe in der Lüneburger Heide vorkommt. Die Lüneburger Infusorienerde enthält 87 Prozent Kieselerde und zählt wahrscheinlich zu den Polykieselsäuren. In den höheren Tierklassen findet sich die Kieselerde vorzüglich in den Vogelfedern, in welchen sie bei den körnerfressenden Vögeln oft an 40 Prozent der Asche der Federn ausmacht, außerdem auch in den Haaren der Tiere und des Menschen. Auch in den übrigen Geweben und im Blute der Tiere ist Kieselerde nachgewiesen, jedoch nur in äußerst geringen Spuren.

In den Halmen der Cerealien und gewisser Equisetaceen.

In Infusorienpanzern und Vogelfedern.

Chemisch reine Kieselerde im amorphen Zustande erhält man, indem man eine nicht zu verdünnte Auflösung von kieselsaurem Kalium oder Natrium (Wasserglas) mit Salzsäure versetzt, wobei sich die Kieselsäure als Hydrat abscheidet. Man verdunstet zur Trockne und nimmt den Rückstand mit kochendem Wasser auf; es bleibt Kieselerde zurück, die gewaschen, getrocknet und gegläht wird. Auch durch Zersetzung von Siliciumfluorid mit Wasser kann Kieselerde erhalten werden.

Darstellung.

Die reinste krystallisirte Kieselerde ist das unter dem Namen Bergkrystall bekannte Mineral. Der Bergkrystall stellt gewöhnlich farblose, vollkommen durchsichtige, große, dem rhomboëdrischen Systeme angehörige Krystalle dar, deren Hauptform: ein regelmäßiges sechsseitiges Prisma, durch eine sechsseitige Pyramide zugespitzt ist

Eigenschaften.

Berg-  
krystall.

(Figur 226 bis 228). Der Bergkrystall besitzt eine bedeutende Härte, ritzt Glas, schmilzt auch in den höchsten Temperaturen unserer Schmelzöfen nicht, wohl aber im Knallgasgebläse, und ist überhaupt eine im hohen Grade unveränderliche Substanz. Er wird von allen

Fig. 226.

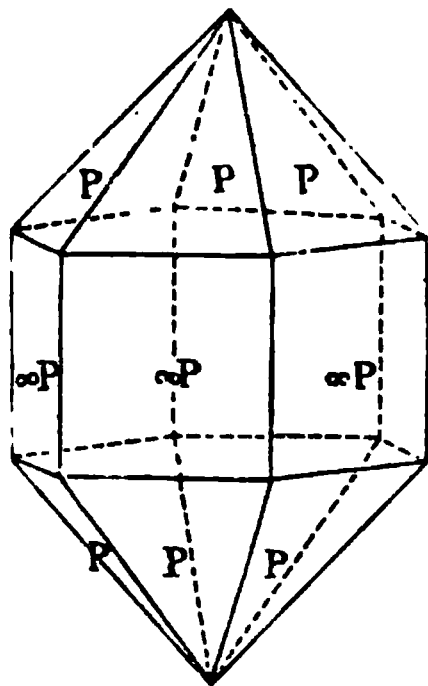


Fig. 227.

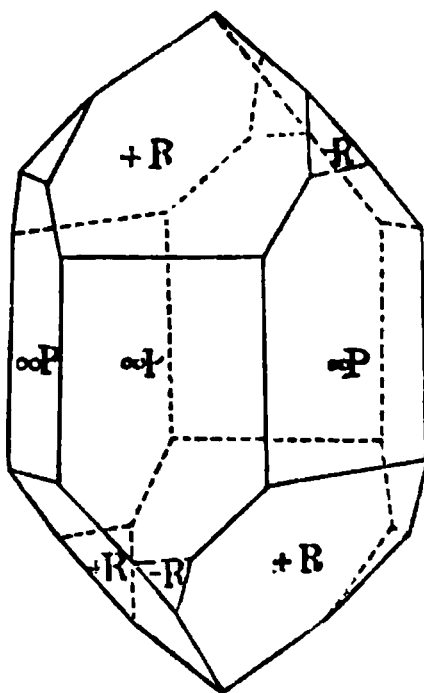
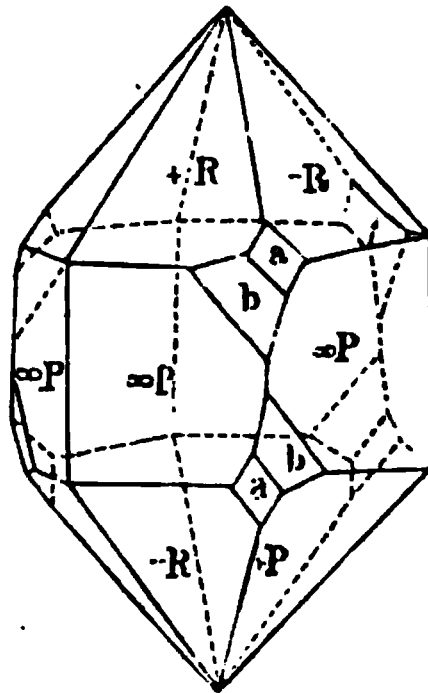


Fig. 228.



Quarzkristalle.

Lösungsmitteln, mit Ausnahme der Flusssäure, nicht angegriffen, von letzterer aber ziemlich lebhaft. Auch kaustische Alkalien wirken bei sehr hoher Temperatur darauf ein.

Tridymit.

Eine andere Krystallform von derselben Härte, aber niedrigerem specifischen Gewicht ist der Tridymit (vom griechischen τριδυμοι,

Fig. 229.

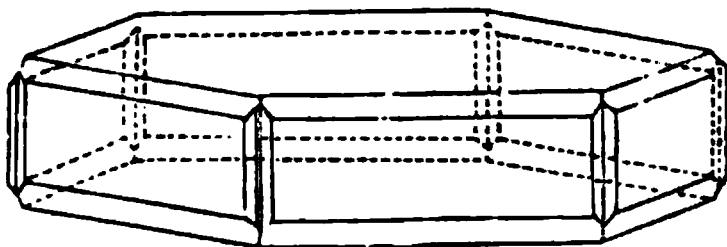


Fig. 231.

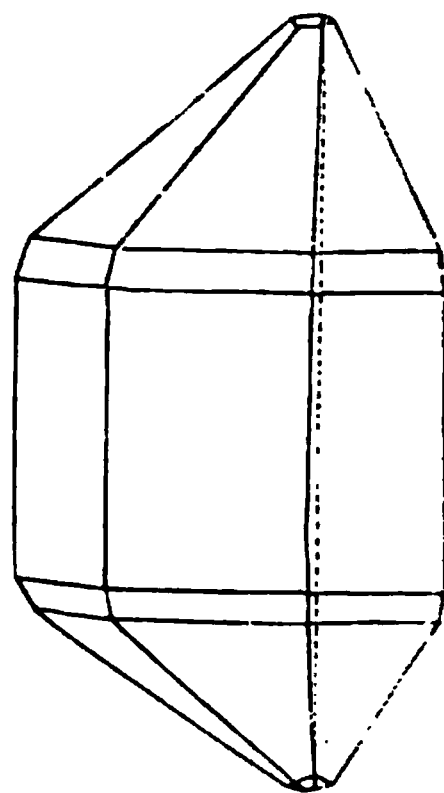
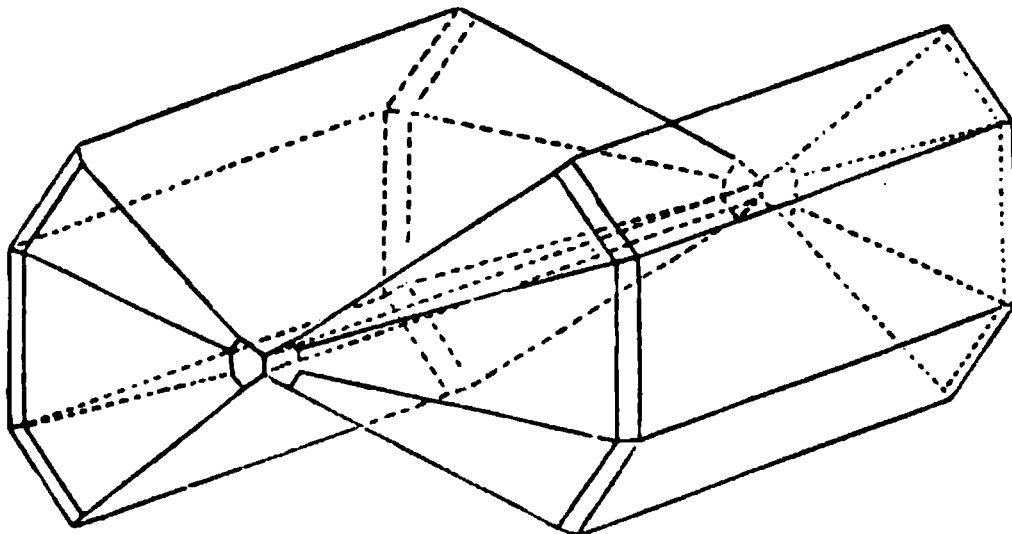


Fig. 230.



Tridymitkristalle.

tridymoi, die Drillinge), welcher fast immer in Drillingskrystallen vorkommt (Figur 229 bis 231).

Amorphe Kieselerde ist ein weißes, sehr leichtes, sich rauh anführendes und zwischen den Zähnen knirschendes Pulver, welches durch Glühen eine große Härte erlangt. In chemischer Beziehung unterscheidet sich die amorphe Kieselerde von der krystallisirten dadurch, daß erstere von wässerigen Lösungen der kaustischen Alkalien aufgelöst wird, während dies bei der krystallisirten nicht der Fall ist. Amorphe Kieselsäure kommt in der Natur in wasserhaltigem Zustande (Polykieselsäuren) als Opal vor; löst man diesen in Kalilauge, so hinterbleibt ein krystallinisches Pulver von Tridymit. Alle Modifikationen der Kieselerde schmelzen im Knallgasgebläse zu durchsichtigen Gläsern und sind ohne Wirkung auf Pflanzenfarben.

Amorphe  
Kieselerde.

Die einfachsten Silikate leiten sich von der Orthokieselsäure  $H_4SiO_4$  oder von der Metakieselsäure  $H_2SiO_3$  ab; zu der ersten Reihe gehört z. B. der Olivin, der Phenakit, der Dioptas, zur zweiten Reihe (Metasilikate) der Wollastonit, Augit, Leucit, Smaragd.

Ortho- und  
Metakiesel-  
säure.

Versetzt man die konzentrierte wässrige Auflösung eines kiesel-sauren Alkalis (Wasserglas) mit einer geringen Menge Salzsäure oder einer anderen Säure, so erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einer Gallerte, die sich jedoch in überschüssig zugesetzter Säure wieder auflöst. Diese Gallerte ist Orthokieselsäure  $Si(OH)_4$ , welche in Wasser, in Säuren und in Alkalien in reichlicher Menge löslich ist, aber beim Trocknen Wasser verliert und sich in Metakieselsäure  $H_2SiO_3$  verwandelt. Auch durch Zersetzung von Siliciumfluorid mit Wasser erhält man Orthokieselsäure. Aus der Löslichkeit der Orthokieselsäure in Wasser erklärt sich das Vorkommen der Kieselsäure in Quell- und Mineralwässern, in den heißen Quellen auf Island, und die allmähliche Abscheidung aus diesen in der Form des Kieselinters.

Fig. 232.

Vor-  
kommen.

Dialysator.

Setzt man zu einem Überschuß von verdünnter Salzsäure eine Lösung von kiesel-saurem Natrium, so entsteht kein Niederschlag, die Orthokieselsäure bleibt gelöst. Die Lösung enthält aber außerdem noch Salzsäure und Chlornatrium. Bringt man dieselbe in ein Gefäß, dessen Boden aus einer halbdurchlässigen Scheidewand (S. 37), z. B. aus Schweinsblase oder Pergamentpapier besteht (Dialysator), und senkt dieses Gefäß so weit in ein größeres mit destillirtem Wasser gefülltes, daß die Flüssigkeit in beiden Gefäßen in gleichem Niveau steht (Figur 232), so gehen, wenn das äußere Wasser öfters

Lösliche  
Kieselsäure.

gewechselt wird, allmählich alle Salzsäure und alles Chlornatrium durch die Scheidewand und finden sich nun im äußeren Wasser, die Kieselsäure bleibt aber im Dialysator in Lösung zurück. Die Salzsäure und das Chlornatrium haben demnach ein bedeutendes Diffusionsvermögen durch Pergamentpapier, die Kieselsäure aber so gut wie keines.

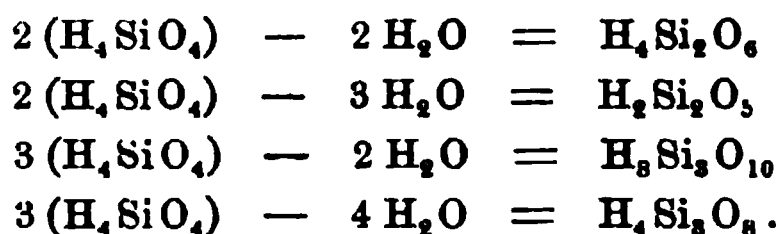
Dialyse.

Auf ähnliche Weise lassen sich zahlreiche andere Trennungswirkungen hervorrufen, und es zeigt sich als allgemeine Regel, daß gewisse, namentlich aber krystallisierbare Stoffe ein großes, amorphe, gallertartige dagegen ein geringes Diffusionsvermögen besitzen. Man hat erstere daher Krystalloid- und letztere Colloidsubstanzen, den Vorgang der Trennung aber Dialyse genannt. Den Diffusionsvorgang bezeichnet man mit dem Namen Osmose. Dieses von Graham ermittelte merkwürdige Verhalten der verschiedenen Stoffe ist praktischer Verwertung vielfach fähig; so können wir z. B. durch Dialyse Arsenik oder Alkaloide (Strychnin) von beigemengten organischen Colloidsubstanzen trennen, und davon bei forensisch-chemischen Expertisen Nutzen ziehen u. a. m.

Die wässrige Lösung des Kieselsäurehydrats rötet Lackmus deutlich, ist geschmacklos, klar und farblos und gelatinirt nach einiger Zeit von selbst. Noch rascher erfolgt die Ausscheidung durch Erhitzen der Lösung an der Luft, oder durch Einwirkung von Kohlensäure oder kohlensauren Salzen. Einmal ausgeschieden ist dieses Kieselerdehydrat in Wasser kaum mehr löslich.

Polykieselsäuren.

Die Analyse der im Mineralreiche so außerordentlich verbreiteten kieselsauren Salze (Silikate) ergibt, daß sie sich nur zum Teil direkt von der Ortho- oder Metakieselsäure ableiten. Man ist daher zur Aufstellung noch weiterer in solchen Silikaten enthaltener Kieselsäuren genötigt. Durch Austritt von Wasser aus mehreren Molekülen normaler Kieselsäure können nun eine Anzahl Kieselsäuren abgeleitet werden:

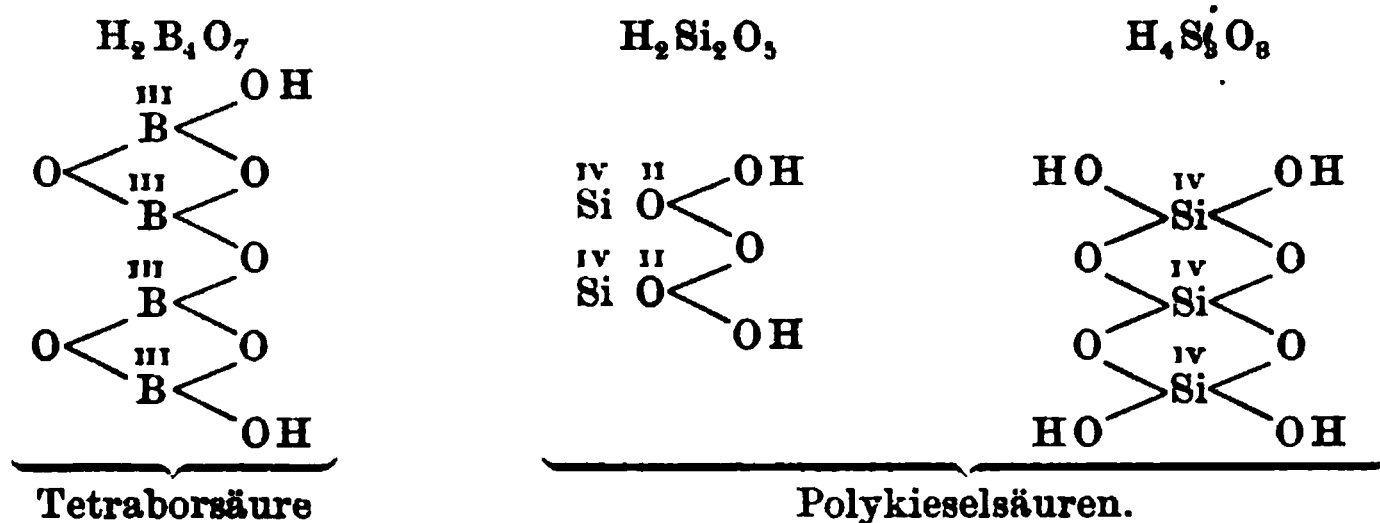


Derartige Säuren, deren allgemeine Formel demnach



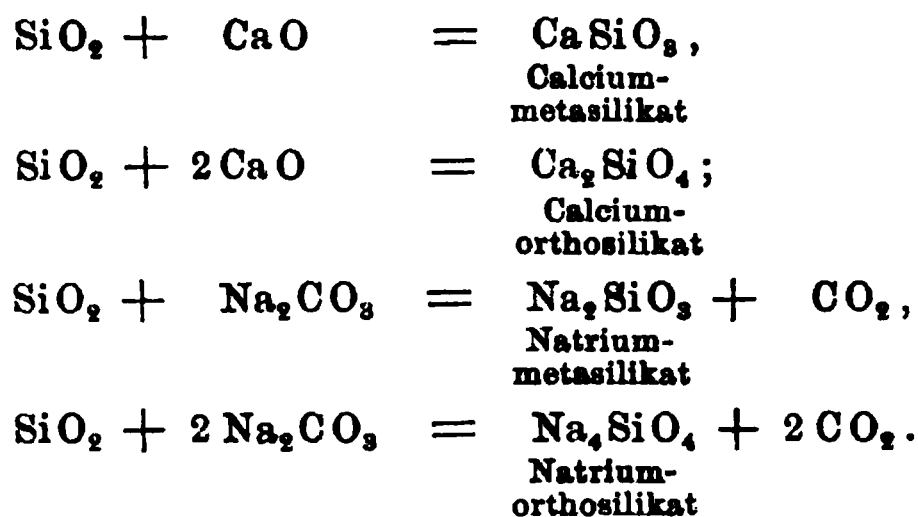
ist, werden als Polykieselsäuren bezeichnet und in verschiedenen Silikaten angenommen. Wenn man für  $m$  und  $n$  jede beliebige ganze Zahl setzen darf, so ergibt sich hieraus eine kaum übersehbare Zahl von Kieselsäuren.

Als Beispiele für die Atomverkettung in derartigen Polysäuren oder Anhydrosäuren, zu welchen auch die Tetraborsäure (S. 379) gehört, geben wir nachstehende Strukturformeln:



Wie andere drei- und mehrbasische Säuren (Borsäure, Phosphorsäure, Arsensäure), so ist auch die Kieselsäure zur Glasbildung befähigt, welche auf folgenden Prozessen beruht. Kieselsäure bildet Glas.

Die Anhydride der genannten Säuren vermögen basische Metalloxyde im Schmelzflusse aufzulösen (vergl. bei Metaphosphorsäure S. 337 und bei Borsesquioxid S. 377), und zwar innerhalb gewisser Grenzen nicht nach konstanten, sondern nach veränderlichen Verhältnissen. Für die Kieselsäure sind die Grenzen das Metasilikat auf der einen, das Orthosilikat auf der anderen Seite: Theorie der Borat-, Phosphat- und Silicatgläser.



Zwischen diesen Grenzen, ein bis zwei Molekülen des zweibasischen Oxyds oder Carbonats, kann die Menge des zum Silikat löslichen basischen Oxyds beliebig gewählt werden; immer erhält man eine ganz gleichförmige, mehr oder minder strengflüssige Schmelze, welche offenbar aus einem Gemenge von komplexen Polysilikaten besteht und daher wenig Neigung zur Krystallisation zeigt. Beim Abkühlen werden solche Schmelzen erst zähflüssig, dann hart und spröde, bleiben aber dabei völlig amorph, bilden daher durchsichtige Gläser.

Auf der amorphen Struktur beruhen die wertvollen Eigenschaften des Glases. Krystallisiren aus einem Glasflusse, z. B. infolge sehr langsamen Abkühlens oder nachträglichen längeren Erhitzens auf mäßige Glühtemperatur, bestimmte Silikate aus, so ist das Glas sofort undurchsichtig, brüchig und wertlos.

Dafs die Silikate eine sehr verschiedenartige Konstitution besitzen, erhellt schon daraus, dafs viele derselben auch durch die stärksten Säuren bei Kochhitze nicht zersetzt werden, während aus anderen beim Kochen mit Säuren die Kieselsäure leicht als Kieselgallerte abgeschieden wird. Die Zerlegung eines Silikats durch Säuren oder Alkalien, wobei Silikat-analyse.

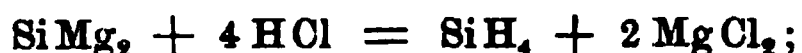
die Kieselsäure entweder abgeschieden wird oder sich mit dem Alkali verbindet, ist eine Operation, die man Aufschliessen nennt. Von Fluorwasserstoffsäure werden alle Silikate zerlegt, indem sich Kieselfluorwasserstoff und Wasser bilden. Es beruht hierauf das Ätzen des Glases durch Flusssäure.

### Siliciumwasserstoff, $\text{SiH}_4$ .

Molekulargewicht  $\text{SiH}_4 = 32,18$ . Prozentische Zusammensetzung 87,57 Prozent Silicium, 12,43 Prozent Wasserstoff.

Bildung und Darstellung.

Das Siliciumwasserstoffgas bildet sich, ähnlich dem Arsenwasserstoff (S. 361), beim Auflösen einer Legirung von Silicium und Magnesium in verdünnter Salzsäure:



außerdem bei der elektrolytischen Zerlegung des Chlorkaliums, Chlornatriums, Chlorammoniums, Eisen- und Manganchlorürs und des Chloraluminiums, bei Anwendung von siliciumhaltigem Aluminium als Pol einer galvanischen Zelle, wobei sich das Aluminium rasch auflöst und sich von seiner Oberfläche Gasblasen erheben, welche ein Gemenge von Wasserstoff- und Siliciumwasserstoffgas sind. Auch bei der Auflösung von siliciumhaltigem Aluminium in verdünnter Chlorwasserstoffsäure entwickelt sich neben viel Wasserstoff etwas Siliciumwasserstoff. Reinen Siliciumwasserstoff erhält man durch die Behandlung von Siliciumtriäthylhydrür  $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{H}$  mit Natrium.

Eigenschaften.

Siliciumwasserstoff ist ein farbloses Gas, welches bei  $-11^\circ$  unter einem Drucke von etwa 50 Atmosphären zur Flüssigkeit verdichtbar ist; der kritische Punkt liegt bei  $0^\circ$ . Das gewöhnliche Siliciumwasserstoffgas entzündet sich an der Luft von selbst und verbrennt mit weißer Flamme unter Auftreten eines weissen Rauches von Siliciumdioxid. Vollkommen rein aber ist es ähnlich dem reinen Phosphorwasserstoffgas nicht selbstentzündlich, entzündet sich jedoch schon bei geringer Temperaturerhöhung. Mit Sauerstoffgas gemengt, explodirt es unter Feuererscheinung. Läßt man Siliciumwasserstoffgas aus der Mündung einer Glasröhre herausbrennen, und hält in die Flamme eine Schale von weissem Porzellan, so bilden sich auf letzterer braune Flecken von amorphem Silicium. Die durch Verbrennung des Siliciumwasserstoffgases gebildete Kieselerde bildet, wie beim Phosphorwasserstoff, schöne ringförmige Nebel. Durch eine Röhre geleitet, die an einer Stelle zum Glühen erhitzt wird, setzt es einen spiegelnden Anflug von amorphem Silicium in der Röhre ab. In Wasser und Salzwasser ist es unlöslich und von verdünnter Schwefel- und Salzsäure wird es nicht verändert. Durch Ätzkali wird es unter Vermehrung seines Volumens zersetzt; im Chlorgase entzündet es sich.

Siliciumoxalsäure.

Das Silicium zeigt eine auffallende Ähnlichkeit mit dem Kohlenstoff auch darin, daß sich komplexe Verbindungen herstellen lassen, in denen mehrere Siliciumatome mit einander kettenartig verknüpft sind. Diese Siliciumverbindungen, welche man ihrer Konstitution nach als organische Verbindungen bezeichnen könnte, sind aber grösstenteils ausserordentlich leicht zersetzlich. Am bekanntesten ist die Siliciumoxalsäure,  $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_4 = 121,88$ , welche sich bei der Zersetzung des Siliciumhexachlorids  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  durch Eiswasser bildet. Sie enthält 52,11 Prozent Sauerstoff, 46,25 Prozent Silicium und 1,64 Prozent Wasserstoff, ist weiss, amorph und besitzt reduzierende Eigenschaften.



## Verbindungen des Siliciums mit Stickstoff und mit Schwefel.

So wie das Bor, verbindet sich auch das Silicium in hoher Temperatur direkt mit dem Stickstoff der Atmosphäre. Das Stickstoffsilicium stellt eine lockere, faserige, weiße bis bläuliche, dem Bergkork (einem feinflzigen Asbest) ähnliche Masse dar, welche, mit Kalihydrat geschmolzen, reichlich Ammoniak entwickelt. Mit Wasserdampf und Kohlensäure geglüht, zerfällt es in kohlen-saures Ammonium und amorphe Kieselerde. Es zersetzt übrigens schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählich das Wasser und fängt in feuchtem Zustande bald an, nach Ammoniak zu riechen. Stickstoff-silicium.

Siliciumdisulfid  $\text{SiS}_2$  wird durch Eintragen von amorphem Silicium mit Schwefel in einen glühenden Tiegel oder durch Überleiten der Dämpfe des Schwefels über ein glühendes Gemenge von Kieselerde und Kohle erhalten. Im luftleeren Raume erhitzt, sublimiert es in weißen seideglänzenden Nadeln, die durch Wasser in Kieselsäure und Schwefelwasserstoff zersetzt werden. Silicium-disulfid.

## Verbindungen des Siliciums mit den Halogenen.

### Siliciumtetrachlorid, $\text{SiCl}_4$ .

Molekulargewicht  $\text{SiCl}_4 = 168,88$ . Spezifisches Gewicht (Wasser = 1) 1,52. Dampfdichte (Luft = 1) 5,939 (berechnet 5,849). Prozentische Zusammensetzung: 83,81 Prozent Chlor, 16,69 Prozent Silicium. Zusammensetzung nach dem Volumen: 100 ccm Siliciumtetrachloriddampf wiegen 0,7537 g und enthalten rund 200 ccm Chlorgas neben 0,1257 g Silicium.

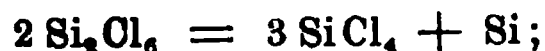
Man erhält das Siliciumchlorid durch Erhitzen von Silicium in einem Strome von Chlorgas, oder indem man ein Gemenge von Kieselerde und Kohle im Chlorgasstrome glüht. Darstellung.

Das Siliciumchlorid stellt eine farblose bewegliche Flüssigkeit dar, welche an der Luft saure, weiße Dämpfe ausstößt und bei  $59^\circ$  siedet. In Berührung mit Wasser zersetzt es sich in Chlorwasserstoff und Kieselerde: Eigenschaften.



Leitet man seinen Dampf durch ein weißglühendes Porzellanrohr, so verwandelt es sich teilweise in Siliciumoxychlorid (s. unten). Bei der Einwirkung von trockenem Schwefelwasserstoffgas auf Siliciumchlorid bildet sich neben anderen Produkten Siliciumchlorohydrosulfid.

Siliciumhexachlorid  $\text{Si}_2\text{Cl}_6 = \text{Cl}_3\text{Si}-\text{SiCl}_3$  bildet sich, wenn Siliciumchlorid wiederholt bei sehr hoher Temperatur über geschmolzenes Silicium geleitet wird, leichter aber beim gelinden Erwärmen der entsprechenden Jodverbindung: Siliciumhexajodid mit Quecksilberchlorid. Es bildet bei niedrigerer Temperatur farblose Krystallblätter, welche bei  $-1^\circ$  zu einer leicht beweglichen, bei  $147^\circ$  siedenden Flüssigkeit schmelzen. In der Glühhitze zerfällt es in Siliciumtetrachlorid und Silicium: Silicium-hexachlorid.



mit Eiswasser bildet es Siliciumoxalsäure (vergl. vorige Seite):



Silicium-  
chloroform.

Wenn man krystallisirtes Silicium in einem Strome von Chlorwasserstoffgas nicht ganz bis zum Glühen erhitzt, so bildet sich neben Siliciumchlorid die Verbindung  $\text{SiHCl}_3$ , welche ihrer Zusammensetzung nach als Siliciumchlorid betrachtet wird, in welchem ein Atom Cl durch H ersetzt ist. Sie stellt eine farblose, sehr leicht bewegliche Flüssigkeit von heftigem Geruche und dem specifischen Gewichte 1,6 dar, an der Luft stark rauchend und Alles mit einem weißen Hauche belegend. Ihr Siedepunkt liegt annähernd bei  $+36^\circ$ . Ihr Dampf, mit Luft gemengt, ist explosiv, sehr leicht entzündlich, und verbrennt mit grünlicher Flamme zu Kieselerde und Salzsäure. Durch ein glühendes Rohr geleitet, wird sie in amorphes Silicium, Siliciumchlorid und Chlorwasserstoff umgesetzt. Von Wasser von  $0^\circ$  wird sie momentan unter starker Erhitzung in Chlorwasserstoff und Siliciumhydroxyd verwandelt. Chlor führt sie in Siliciumchlorid und Salzsäure über.

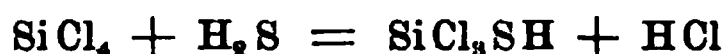
Das Siliciumchloroform bildet sich auch bei der Einwirkung von Siliciumwasserstoff auf Phosphorchlorid, Antimonchlorid oder Zinnchlorid.

Silicium-  
oxychlorid.

Siliciumoxychlorid  $\text{Si}_2\text{OCl}_6 = \text{Cl}_3\text{Si-O-SiCl}_3$  entsteht zugleich mit anderen wenig gekannten Oxychloriden, wenn der Dampf von Siliciumchlorid mit atmosphärischer Luft oder mit Sauerstoffgas durch eine stark erhitzte Porzellanröhre geleitet wird. Die farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit siedet bei  $136^\circ$  und zersetzt sich mit Wasser in Kieselerde und Salzsäure.

Silicium-  
chlorohy-  
drosulfid.

Siliciumchlorohydrosulfid  $\text{SiCl}_3\text{SH}$  entsteht bei der Einwirkung von trockenem Schwefelwasserstoffgas auf Siliciumchlorid:



als eine unangenehm stechend riechende, bei  $+96^\circ$  siedende, an feuchter Luft in Siliciumdioxyd, Salzsäure und Schwefel sich zersetzende Flüssigkeit. Brom verwandelt sie in Siliciumchlorobromid, eine dem Siliciumchlorid sehr ähnliche, bei  $+80^\circ$  siedende Flüssigkeit.

Silicium mit  
Brom und  
Jod.

Das Siliciumtetrabromid  $\text{SiBr}_4$  ist farblos, schmilzt bei  $-12^\circ$  und siedet bei  $+150^\circ$ ; das specifische Gewicht beträgt 2,82. Siliciumtetrajodid  $\text{SiJ}_4$  bildet farblose Oktaëder vom Schmelzpunkt  $120\frac{1}{2}^\circ$  und siedet bei  $290^\circ$ . Siliciumbromoform  $\text{SiHBr}_3$  hat das specifische Gewicht 2,7 und siedet bei  $115^\circ$ ; das Siliciumjodoform  $\text{SiHJ}_3$  besitzt das specifische Gewicht 3,36 und siedet bei  $220^\circ$ .

### Siliciumtetrafluorid, $\text{SiF}_4$ .

Molekulargewicht  $\text{SiF}_4 = 103,74$ . Schmelzpunkt  $-102^\circ$ . Gasdichte (Luft = 1) 3,57 (berechnet 3,59). Prozentische Zusammensetzung: 72,84 Prozent Fluor, 27,16 Prozent Silicium. Zusammensetzung nach dem Volumen: 100 ccm Siliciumtetrafluorid wiegen 0,4635 g und enthalten rund 200 ccm Fluorgas neben 0,1259 g Silicium.

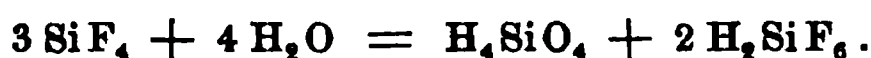
Darstellung.

Siliciumfluorid erhält man durch Erhitzen eines Gemenges von Fluorcalcium und Kieselerde mit konzentrierter Schwefelsäure:

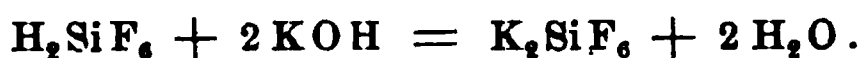


Über Quecksilber aufgefangen (S. 283) bildet das Fluorsilicium ein farbloses, stechend riechendes, an der Luft dicke weiße Dämpfe ausstossendes Gas, welches durch starken Druck flüssig erhalten werden kann und bei  $-102^{\circ}$  erstarrt. Eigenschaften.

Mit Wasser zersetzt es sich sogleich; es scheidet sich Kieselsäurehydrat aus und es bleibt eine eigentümliche Säure gelöst. Der Analogie mit dem Siliciumchloride nach müßte Fluorsilicium und Wasser Flufssäure und Kieselsäure geben, in Wirklichkeit aber tritt bei der Zersetzung ein Teil unzersetzten Fluorsiliciums an den durch die Zersetzung gebildeten Fluorwasserstoff und bildet damit die Kieselfluorwasserstoffsäure  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ . Diese Säure ist eine Doppelverbindung, entstanden aus der chemischen Vereinigung von 1 Molekül Siliciumfluorid mit 2 Molekülen Fluorwasserstoff: Kieselfluorwasserstoffsäure.



Die Kieselfluorwasserstoffsäure ist eine starke Säure, welche mit Basen Salze bildet, indem ihr Wasserstoff durch eine äquivalente Menge Metall ersetzt wird. Ein solches Salz ist das Kieselfluorkalium  $\text{K}_2\text{SiF}_6$ , seine Bildung erfolgt nach der Gleichung:

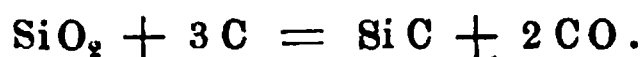


### Siliciumcarbid, $\text{SiC}$ .

*Synonyma: Siliciummonocarbid, Carborundum.*

Molekulargewicht  $\text{SiC} = 40,10$ . Spezifisches Gewicht 3,22 bei  $15^{\circ}$ . Prozentische Zusammensetzung: 70,27 Prozent Silicium, 29,93 Prozent Kohlenstoff.

Kohle wirkt auf Quarzsand erst bei sehr hoher Temperatur ein; Darstellung. bei der Temperatur des elektrischen Ofens bildet sich dabei nicht freies Silicium, sondern eine Verbindung des Siliciums mit Kohlenstoff:



Man setzt zur Darstellung des Siliciumcarbids eine innige Mischung von gleichen Gewichtsteilen Quarzsand und Kokspulver unter Zusatz von 12 Prozent Chlornatrium einem sehr starken elektrischen Strom aus, so daß die Mischung weißglühend wird. Die Umsetzung erfolgt bei einer Temperatur von etwa  $3500^{\circ}$ .

Das Siliciumcarbid bildet durchsichtige rhombische Tafeln, welche die Härte 9,5 besitzen und durch ihre Unlöslichkeit in Säuren, selbst in Flufssäure, ausgezeichnet sind. Das technische Produkt besitzt meist eine grünliche Farbe. Es verbrennt selbst im fein verteilten Zustande nur äußerst schwierig und unvollständig im Sauerstoffstrome und läßt sich nur durch Schmelzen mit Ätzalkalien leicht zersetzen. Eigenschaften.

Das Siliciumcarbid dient unter dem Namen Carborundum infolge seiner ganz außerordentlichen Härte als Schleifmaterial, zur Darstellung Verwendung.

von Schleifrädern und Schleifsteinen und zum Schneiden von Glas; es vermag in der Technik den Diamantstaub (S. 385) zu ersetzen.

Silicium-  
dicarbid.

Auch ein Dicarbid des Siliciums  $\text{SiC}_2$  sowie verschiedene Verbindungen des Siliciums mit Kohlenstoff und Sauerstoff, Kohlenstoff und Schwefel, Kohlenstoff und Stickstoff sind bekannt.

### Chemische Technik und Experimente.

Darstellung  
von Silicium  
im amorphen  
und krystallisierten  
Zustande.

Das amorphe Silicium erhielt man früher durch Einwirkung von Kalium auf Kieselfluorkalium, das krystallisierte durch Schmelzen eines Gemenges von Aluminium mit dem 20- bis 40fachen Gewichte wohl getrockneten Kieselfluornatriums, oder durch Schmelzen von Aluminium mit Wasserglas und Kryolith in einem hessischen Tiegel (der Kryolith ist ein aus Fluoraluminium und Fluornatrium bestehendes Mineral). Ferner erhielt man es, indem man die Dämpfe von Chlorsilicium über glühend geschmolzenes Aluminium leitete; oder endlich durch Schmelzen eines innigen Gemenges von Kieselfluorkalium, Natrium und Zink.

Sehr viel bequemer ist die auf Seite 458 beschriebene Methode mit Magnesium. Neuerdings ist aber zur Darstellung von Silicium empfohlen worden, Fluorsilicium mit metallischem Natrium umzusetzen (Hempel und v. Haas). Das käufliche Silicium wird hergestellt, indem man Quarzpulver (40 Teile) mit Holzkohle (15 Teile) und Ätzkalk (15 Teile) unter Zusatz von etwas Manganoxyd (5 Teile) im elektrischen Ofen schmilzt und das Produkt erst mit kalter Flusssäure, dann mit siedender Salzsäure auszieht.

Selbstentzündung des  
Silicium-  
wasserstoffs.

Um die Selbstentzündlichkeit des Siliciumwasserstoffs zu zeigen, bringt man etwas Siliciummagnesium in ein kleines Fläschchen, welches man mit einem doppelt durchbohrten Kautschukstopfen luftdicht verschließt. Die eine Bohrung nimmt eine bis nahezu auf den Boden reichende Trichterröhre, die andere eine dicht unter dem Korke endigende weite Gasleitungsröhre auf (Figur 233), welche in eine mit Wasser gefüllte Schale mündet. Man füllt nun das ganze Fläschchen samt Gasleitungsröhre mit luftfreiem (ausgekochtem) Wasser, und gießt durch die Trichterröhre in kleinen Portionen konzentrierte

*Selbstentzündliches Siliciumwasserstoffgas.*

Salzsäure ein. Die Gasentwicklung beginnt sogleich. Es ist darauf zu sehen, daß durch das Eingießen der Salzsäure keine Luft mit eindringt, was gefährliche Explosion veranlassen könnte.

Darstellung  
von Chlorsilicium

Um Chlorsilicium  $\text{SiCl}_4$  darzustellen, ist das rohe amorphe Silicium, wie man es als direktes Reaktionsprodukt aus Seesand mit Magnesiumpulver erhält (S. 459), ein vorzügliches Ausgangsmaterial. Man füllt damit ein horizontal in einem Verbrennungsofen liegendes Rohr von 2 cm Weite aus nicht zu leicht schmelzbarem Glase zur Hälfte an und leitet bei gelinder Wärme einen Strom trockenen Chlorgases darüber. Das abdestillierende Chlorsilicium wird in einer mit Kältemischung aus Eis und Kochsalz umgebenen Vorlage verdichtet, während das überschüssige Chlorgas in Natronlauge aufgefangen wird. Das gruppliche Produkt wird mit etwas Quecksilber ge-

schüttelt und dann aus dem Wasserbade mit eingesenktem Thermometer und vorgelegtem Kühler abdestilliert.

Zur Darstellung von Fluorsilicium erhitzt man gleiche Teile Flußspat und Glaspulver mit 6 bis 8 Teilen konzentrierter Schwefelsäure und leitet das sich entwickelnde Gas über Quecksilber. Der dazu dienende Apparat ist ein gewöhnlicher Gasentwicklungsapparat, bestehend aus einem Kolben

Darstellung  
des Fluor-  
siliciums.

Fig. 234.

#### *Zersetzung von Fluorsilicium durch Wasser.*

und einer Leitungsröhre, welche aber beide vor dem Versuche sorgfältig getrocknet sein müssen, da bei Gegenwart von Feuchtigkeit das Fluorsilicium sich zersetzt.

Man entwickelt Fluorsilicium auf die gewöhnliche Weise und bringt das Ende der vollkommen trockenen Leitungsröhre in eine in einem Glascylinder befindliche, den Boden desselben etwa 15 mm hoch bedeckende Quecksilberschicht (Fig. 234); erst wenn die Leitungsröhre in das Quecksilber taucht, füllt man den Cylinder mit Wasser auf. — Brächte man die Mündung der Glasröhre unmittelbar unter Wasser, so würde das Innere derselben davon benetzt, die Ausscheidung der Kieselgallerte ginge schon in der Glasröhre selbst vor sich und würde leicht eine Verstopfung derselben herbeiführen. Aus demselben Grunde darf man auch die Leitungsröhre nicht durch das Wasser in die Quecksilberschicht tauchen, sondern man gießt das Wasser erst dann auf das Quecksilber, wenn das Ende der Röhre sich bereits unter dem Quecksilber befindet.

Zersetzung  
des Fluor-  
siliciums  
durch  
Wasser.

Jede Gasblase tritt sonach zuerst in das Quecksilber und gelangt von da in das Wasser, wo sogleich die Zersetzung und die gallertartige Ausscheidung der Kieselsäure stattfindet. Die von der Kieselsäure abfiltrirte Flüssigkeit ist verdünnte Kieselfluorwasserstoffsäure.

## Germanium, Ge.

*Synonymon: Ekasilicium.*

Zeichen Ge (nach Mendelejeff Es). Atomgewicht  $\text{Ge} = 71,93$ . Spezifisches Gewicht 5,47 bei  $20^\circ$ . Schmelzpunkt etwa  $900^\circ$ . Zwei- und vierwertig.

Vor-  
kommen.

Das Germanium bildet in Verbindung mit Silber und Schwefel ein eigenartiges Mineral, welches von Weisbach als Argyrodit bezeichnet und bisher nur bei Freiberg in Sachsen aufgefunden worden ist. Der Name Germanium deutet auf dieses zuerst und ausschließlich in Deutschland beobachtete Vorkommen hin. Seitdem ist das Vorkommen von Germanium auch in einigen amerikanischen, skandinavischen und finnischen Mineralien wahrscheinlich gemacht worden, doch tritt dieses Element hier anscheinend nur in äußerst geringen Mengen auf. Der Argyrodit enthält 6 bis 7 Prozent Germanium neben 73 bis 75 Prozent Silber, 17 bis 18 Prozent Schwefel und Spuren von Quecksilber, Eisen und Arsen; da der Argyrodit selbst nur spärlich als dünner Anflug auf anderen Silbererzen vorkommt, so muß das Germanium als eines der seltensten Elemente bezeichnet werden.

Darstellung.

Zur Darstellung des Germaniums in freiem Zustande kann man genau so verfahren, wie beim Silicium:



da die Verbindungen des Germaniums aber leichter reduzierbar sind als diejenigen des Siliciums, so kann man zur Darstellung des freien Germaniums auch Germaniumdioxyd mit Kohle reduzieren oder in der Hitze Wasserstoff auf Germaniumdioxyd  $\text{GeO}_2$ , Germaniumsulfid  $\text{GeS}_2$ , oder Kaliumgermaniumfluorid  $\text{K}_2\text{GeF}_6$  einwirken lassen.

Eigen-  
schaften.

Das Germanium ist ein grauweißer, metallglänzender Körper von ausgezeichnetem Krystallisationsvermögen. Es bildet reguläre Oktaeder und schmilzt vor dem Lötrohre zu einer glänzenden Kugel, die in ihrem Verhalten große Ähnlichkeit mit dem Antimon zeigt. Sie stößt bei energischer Erhitzung einen weißen Rauch aus und gerät unter Bildung eines weißen Beschlages in treibende Bewegung. Läßt man die hellglühende Kugel auf glattes Papier fallen, so zerspringt sie gleich dem Antimon in viele kleine Kügelchen, welche auf dem Papier Bahnen in Gestalt hell punktirter Linien zurücklassen. Das Germanium steht somit nach seinen Eigenschaften in höchst merkwürdiger Beziehung sowohl zu ausgesprochenen Metalloiden, wie es die ebenfalls regulär krystallisirenden Elemente Kohlenstoff und Silicium sind, als auch zu den Metallen, von denen es das Zinn im chemischen Verhalten so vollständig nachahmt, daß der wesentlichste Unterschied beider Elemente nur in der Flüchtigkeit des Germaniums gefunden werden kann, welche es wieder den Halbmetallen Arsen und Antimon nähert. Das Germanium ist somit ganz besonders geeignet, ein Ver-

ständnis zu eröffnen für den Zusammenhang der Metalloide mit den ihnen auf den ersten Blick so schroff gegenüberstehenden Metallen, welche mit ihren vielen gemeinsamen Eigenschaften eine einzige große Familie zu bilden scheinen.

Die spezifische Wärme des Germaniums deutet darauf hin, daß seine Atome sich nicht ganz frei bewegen (vergl. S. 41):

Spezifische  
Wärme  
des Germa-  
niums.

*Atomwärmen der Elemente der Kohlenstoffgruppe bei Zimmer-  
temperatur.*

	Specif. Wärme	Atomwärme
Kohlenstoff (Diamant) . . . . .	0,11	1,3
Silicium (regulär krystallisiert) . . . . .	0,17	4,8
Germanium . . . . .	0,074	5,3
Zinn . . . . .	0,056	6,6

Von der Temperatur scheint die spezifische Wärme des Germaniums nur in geringem Maße abhängig zu sein.

Das Germanium liefert ein weißes, krystallinisches, in Wasser lösliches (kalt 1:250, heiß 1:95) Dioxyd  $\text{GeO}_2$ , in dessen wässriger Lösung die Hydrate  $\text{Ge}(\text{OH})_4$  und  $\text{GeO}(\text{OH})_2$  vorhanden zu sein scheinen, welche der Orthokieselsäure und der Metakieselsäure entsprechen würden. Das Germaniumdioxyd hat saure Eigenschaften und wird daher auch als Germaniumsäure bezeichnet. Im Chlorgase entzündet sich pulverförmiges Germanium spontan, dichtes bei mäßigem Erwärmen. Das dabei entstehende Germaniumtetrachlorid  $\text{GeCl}_4$  ist eine farblose Flüssigkeit vom spezifischen Gewicht 1,89 bei  $18^\circ$ , dem Siedepunkt  $86^\circ$  und der Dampfdichte 7,4. Das Tetrafluorid  $\text{GeF}_4$  ist ein Gas, welches sich ganz analog dem Fluorsilicium bildet, und gegen Wasser, Flußsäure, Alkalisalze sich der entsprechenden Siliciumverbindung vollkommen analog verhält. Das Disulfid  $\text{GeS}_2$  ist weiß, in Wasser löslich, aber in mäßig verdünnter Schwefelsäure unlöslich; es fällt daher aus der schwefelsauren Lösung des Dioxyds durch Schwefelwasserstoff. Es ist eine ausgesprochene Sulfosäure, sehr leicht löslich in Alkalien, Schwefelalkalien, Schwefelammonium; seine wässrige Lösung schlägt Schwermetalle aus ihren Salzen in Form eigentümlicher Verbindungen nieder. Das Sulfogermaniat des Silbers ist der Argyrodit  $\text{Ag}_6\text{GeS}_5$ .

Verbin-  
dungen des  
vierwertigen Germa-  
niums.

Während den Verbindungen des vierwertigen Germaniums ganz analoge Siliciumverbindungen entsprechen, fehlen diese für die Verbindungen des zweiwertigen Germaniums. Hier haben wir nur die Analogie mit dem Zinn, diese ist aber auch eine außerordentlich nahe. Das Germaniumsulfür  $\text{GeS}$  unterscheidet sich von dem braunen Zinnsulfür nur durch eine etwas hellere Farbe; das Germaniumhydroxydul  $\text{Ge}(\text{OH})_2$  ist gelbrot, wenig in Schwefelsäure, leicht in Salzsäure löslich zu einer farblosen Flüssigkeit, welche stark reduzierende Eigenschaften besitzt.

Zweiwertiges Germa-  
nium.



Germa-  
niumchloro-  
form.

Ganz analog dem Kohlenstoff und dem Silicium ist das Germa-  
nium in der Verbindung  $\text{GeHCl}_3$ , dem Germaniumchloroform,  
welches bei  $72^\circ$  siedet und, noch viel leichter als das gewöhnliche  
Chloroform, durch den Luftsauerstoff in eine dem Phosgen entsprechende  
Verbindung, das Germaniumoxychlorid  $\text{GeOCl}_2$ , übergeht. Auf-  
fallend ist die Lage der Siedepunkte der Chlorverbindungen des  
Kohlenstoffs, Siliciums, Germaniums, Zinns:

	Siedepunkt	Specif. Gewicht
Kohlenstofftetrachlorid . . . . .	$77^\circ$	1,6
Siliciumtetrachlorid . . . . .	$58^\circ$	1,5
Germaniumtetrachlorid . . . . .	$86^\circ$	1,9
Zinntetrachlorid . . . . .	$115^\circ$	2,3
Chloroform, $\text{CHCl}_3$ . . . . .	$61^\circ$	1,33
Siliciumchloroform . . . . .	$42^\circ$	1,65
Germaniumchloroform . . . . .	$72^\circ$	—

Erkennung  
und Bestim-  
mung.

Die Abscheidung des Germaniums und seine Trennung von an-  
deren Elementen bietet außergewöhnliche Schwierigkeiten. Am besten  
fällt man es als Disulfid aus kalter Lösung, welche 20 Prozent freie  
Schwefelsäure enthält, durch anhaltendes Einleiten von Schwefelwasser-  
stoffgas, saugt den weißen Niederschlag ab, wäscht ihn mit Weingeist  
aus und röstet ihn dann vorsichtig an der Luft unter Zusatz von  
etwas rauchender Salpetersäure. Das hinterbleibende Dioxyd löst man  
in wenig Flusssäure und fällt durch Chlorkaliumlösung das schwer lös-  
liche Kaliumgermaniumfluorid  $\text{K}_2\text{GeF}_6$ , welches die größte Ähnlichkeit  
mit Kieselfluorkalium  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  besitzt und sich von der Germanium-  
fluorwasserstoffsäure  $\text{H}_2\text{GeF}_6$  ableitet.

Geschicht-  
liches.

Das Germanium wurde im Jahre 1886 von Clemens Winkler in Frei-  
berg (Sachsen) entdeckt, nachdem Mendelejeff bereits 1872 auf Grund  
seines natürlichen Systems der chemischen Elemente (vergl. Schluss) die Exi-  
stenz eines Ekasiliciums vorausgesagt hatte. Die Auffindung dieses Elementes  
wurde zu einem ganz besonders wichtigen Prüfstein der chemischen Theorien,  
da Mendelejeff die Eigenschaften des noch nicht entdeckten Grundstoffs  
und selbst die physikalischen Konstanten seiner Verbindungen auf Grund der  
von ihm aufgefundenen Gesetzmäßigkeiten mit außerordentlicher Kühnheit  
bis in die kleinsten Details vorausberechnet hatte. Der Fall gleicht daher,  
mehr als irgend ein anderer in der Chemie, den astronomischen Voraus-  
sagungen über Existenz und Bahn eines unbekannten Himmelskörpers, die  
sich auf die an den Bewegungen der bekannten Himmelskörper beobachteten  
Störungen gründeten. Die meisten Angaben von Mendelejeff über das  
Ekasilicium, wenn auch keineswegs alle, sind durch die Entdeckung  
Winkler's in so überraschender Weise bestätigt worden, daß diese jetzt als  
eine der festesten Stützen des periodischen Gesetzes gelten kann.

### Dritter Teil.

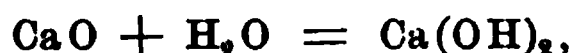
## M e t a l l e.

---

Während die Metalle auf den ersten Blick durch ihre gemeinsamen mechanischen, optischen, thermischen und elektrischen Eigenschaften gegenüber den so außerordentlich stark individuell ausgeprägten Metalloiden eine einzige große Familie zu bilden scheinen, ergeben sich doch bei näherer Betrachtung bald wichtige Unterschiede in der chemischen Reaktionsfähigkeit und im spezifischen Gewichte, welche es uns nahe legen, bestimmte Gruppen von Metallen gesondert zu betrachten. Diejenigen Metalle, welche ein niedriges spezifisches Gewicht ( $\frac{1}{2}$  bis 3) besitzen, werden als Leichtmetalle von denjenigen geschieden, welche das Gewicht eines gleichen Volumens Wasser um das 7- bis 22fache übertreffen. Letztere, die Schwermetalle, sind im Allgemeinen leichter im freien Zustande zu erhalten, mehr oder weniger beständig an der Luft, und wegen ihrer Bedeutung für die Metallindustrie zum Teil bereits seit dem Altertume allgemein bekannt. Bereits der Laie vermag aus diesen Schwermetallen eine Gruppe herauszufinden, welche durch ein besonders hohes Gewicht, einen außergewöhnlich starken Glanz, schöne Farbe, warmen Griff (hohe Leitfähigkeit, verbunden mit sehr niedriger spezifischer Wärme), vollkommene Beständigkeit an der Luft und im Feuer, hervorragende Geschmeidigkeit und Dehnbarkeit kostbar erscheinen. Der Chemiker weiß, daß diese Metalle nur in freiem Zustande sehr beständig, zur Bildung von Verbindungen aber wenig geneigt sind; man nennt sie Edelmetalle, wie wir die ebenfalls nur in freiem Zustande beständigen Metalloide als Edelgase bezeichnet haben (S. 77 und 208). Wie an das Gold, so schließt sich auch z. B. an das Zinn, an das Eisen eine Anzahl anderer ähnlicher Schwermetalle an.

Auch die Leichtmetalle zerfallen je nach ihrem chemischen Verhalten in verschiedene kleinere Abteilungen. Geben sie erdige,

weise, unlösliche Oxyde, wie das Aluminium, so pflegt man sie Erdmetalle zu nennen; gewisse schwere, seltene Erden, die bei Glühhitze ein hohes Lichtemissionsvermögen besitzen, faßt man auch als Edelerden zusammen. Leichtmetalloxyde, welche schon durch schwache Säuren leicht gelöst werden und dem Wasser eine alkalische Reaktion erteilen, weil sie damit basische Hydroxyde bilden:



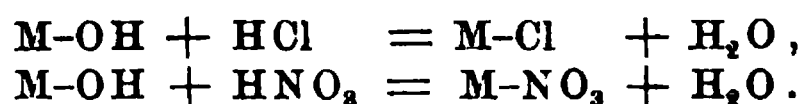
nennt man alkalische Erden, die ihnen zu Grunde liegenden Elemente sind die Metalle der alkalischen Erden. Die reaktionsfähigsten aller Leichtmetalle sind aber die Alkalimetalle, welche wir zuerst behandeln.

<i>I. Alkali- metalle:</i>	<i>II. Alkali- erdmétalle:</i>	<i>III. Magnesium- gruppe:</i>	<i>IV. Erd- metalle:</i>
Kalium	Baryum	Magnesium	Aluminium
Rubidium	Strontium	Zink	Gallium
Cäsium	Calcium	Cadmium	Indium
Natrium		Quecksilber	Thallium
Lithium		Beryllium	Edelerden
<i>V. Eisengruppe:</i>	<i>VI. Zinngruppe:</i>	<i>VII. Edelmetalle:</i>	
Eisen	Zinn	Gold	
Nickel	Blei	Platin	
Kobalt	Wismut	Iridium	
Mangan	Silber	Rhodium	
Chrom	Kupfer	Palladium	
Molybdängruppe		Osmiumgruppe.	

### I. Gruppe:

## Alkalimetalle.

Die Alkalimetalle sind sehr weiche, an der Luft ungemein leicht veränderliche Metalle von weißer Farbe und schönem Glanz; die leichtesten aller Metalle, drei- bis fünfmal so leicht als das gleiche Volumen Aluminium. Sie sind ausgezeichnet durch die außerordentliche Heftigkeit, mit der sie das Wasser bereits bei gewöhnlicher Temperatur zersetzen unter Bildung von sehr leicht löslichen Alkalihydroxyden, die die stärksten Basen sind und sehr ätzende Eigenschaften besitzen. Die Alkalihydroxyde sind nach der allgemeinen Form  $\text{M-OH}$  zusammengesetzt, worin M das Alkalimetall bedeutet. Sie lösen sich in Wasser unter starker Erhitzung und neutralisieren alle Säuren, konzentrierte unter explosionsartiger Reaktion:



In den so entstehenden Salzen erscheinen die Alkalimetalle einwertig, wie in den Hydroxyden.

Bei den schwereren Alkalimetallen (Kalium und mehr noch Rubidium und Cäsium) deutet eine ausgesprochene Neigung zur Bildung von Polyhalogenverbindungen und von Doppelsalzen (Alaune, Carnallite, Doppelphosphate) darauf hin, daß die Verbindungsfähigkeit durch die Sättigung einer Affinität noch nicht völlig erschöpft ist.

Das Verhalten der Alkalimetalle gegen Sauerstoff und gegen Wasserstoff ist weniger einfach als dasjenige gegen Hydroxyl und gegen Säurereste. Oxyde der Form  $M_2O$  sind wahrscheinlich, entgegen älteren Annahmen, überhaupt nicht existenzfähig; aus den Hydroxyden  $M-OH$  lassen sie sich durch Erhitzen nicht erhalten, da diese merkwürdigerweise bei keiner Temperatur Wasser abspalten. Beim Erwärmen im trockenen Sauerstoffgase gehen dagegen die Alkalimetalle in gegen Hitze sehr beständige, wohl charakterisirte, hellgelbe bis braune Oxyde von ganz anderer Zusammensetzung über, in denen die Metalle, je nach ihrem niederen oder höheren Atomgewichte, zwei- bis vierwertig erscheinen. Durch Wasser oder verdünnte Säuren werden diese Oxyde der Form  $MO$  oder  $MO_2$  sofort unter Sauerstoffentwicklung und Bildung von Wasserstoffsuperoxyd zersetzt (S. 482 und 494). Die Wasserstoffverbindungen der Alkalimetalle entsprechen der Formel  $M, H$ ; auch gegen die Erdalkalimetalle verhält sich der Wasserstoff nach Cl. Winkler wie ein zweiwertiges Element (S. 112).

Wir behandeln die Alkalimetalle in folgender Reihenfolge:

Kalium . . . . . K	Natrium . . . . . Na
Rubidium . . . . . Rb	Lithium . . . . . Li.
Cäsium . . . . . Cs	

Die ersten drei Metalle: Kalium, Rubidium, Cäsium, zeigen die größte Analogie; selbständiger ist das Natrium. Das Lithium bildet den Übergang zu den alkalischen Erden.

Bringt man die Alkalimetalle zwischen die Kohlenspitzen eines elektrischen Flammenbogens, so strahlen sie farbiges Licht aus: das Natrium gelbes, Lithium rotgelbes, die übrigen Alkalimetalle (Kalium, Rubidium, Cäsium) violette. Die Lichtentwicklung ist beim Lithium am stärksten, fast ebenso stark beim Natrium, aber beim Kalium, Rubidium, Cäsium mit steigendem Atomgewichte dieser Elemente immer weniger intensiv. Das Spektroskop (S. 421) zerlegt diese Farbenerscheinungen in sehr charakteristische Linien; beim Natrium erkennt man mit einem Spektralapparate von mäßiger Schärfe und Streuung nur eine, bei Lithium zwei, bei Kalium drei und bei den schweren Alkalimetallen Rubidium und Cäsium noch mehr starke Linien. Diese Spektren haben die größte Wichtigkeit für die Erkennung der Alkalimetalle erlangt, um so mehr, als es zu ihrer Erzeugung gar nicht nötig ist, die Alkalimetalle in Substanz darzustellen. Da diese Lichtausendung lediglich von den Eigenschaften des strahlenden Atoms abhängig ist, so genügt es, irgend eine Verbindung dieser Elemente einer starken elektrischen oder chemischen Erregung auszusetzen, um

die darin enthaltenen Metallatome zur Strahlung zu veranlassen. Man benutzt als Erreger meist die Bunsenflamme, muß aber dabei wohl im Auge behalten, daß nicht etwa die Temperatur, sondern nur die chemischen Prozesse, die sich in der Bunsenflamme abspielen, dieses Leuchten veranlassen. Die Metalle werden am bequemsten in Form ihrer Chloride, Bromide oder Jodide angewandt, da diese Halogenverbindungen die zur kräftigen Verdampfung erforderliche Flüchtigkeit besitzen. In dieser Weise sind die Spektren erhalten worden, welche auf beistehender Tafel III in ihren natürlichen Farben abgebildet sind. Auf übergroße Feinheit wurde dabei absichtlich verzichtet, um die Deutlichkeit und Ähnlichkeit des Bildes nicht zu gefährden.

Mit sehr feiner Einstellung des Spaltes, unter der aber natürlich die Lichtintensität leidet, sieht man z. B. die rotviolette Linie des Kaliums doppelt, was insofern von Interesse ist, als dadurch das Kaliumspektrum dem der schweren Alkalimetalle noch ähnlicher wird: beim Rubidium und beim Cäsium bemerken wir nämlich auch eine solche Doppellinie, nur daß mit steigendem Atomgewichte der Zwischenraum zwischen beiden Linien immer breiter wird und das Linienpaar immer mehr sich dem blauen Teile des Spektrums nähert. Das Cäsium verdankt seinen Namen diesem blauen Linienpaar (vom lateinischen *caesius*, himmelblau), während die Bezeichnung Rubidium (vom lateinischen *rubidus*, dunkelrot) auf die charakteristischen roten Linien hinweist, die noch weiter links (nach Ultrarot zu) liegen als die rote Kaliumlinie.

Nachstehende Tabelle giebt die zugehörigen Wellenlängen in  $m\mu$  (Millionstel Millimeter, vergl. S. 4) zu allen auf Tafel III verzeichneten Spektrallinien der Alkalimetalle; hier ist den Alkalimetallen auch noch das durch grünes Spektrallicht ausgezeichnete seltene Schwermetall Thallium angegliedert, welches erst bei den Erden abgehandelt wird, aber in vieler Hinsicht in seinem Verhalten den Alkalimetallen sehr nahe steht.

*Wellenlängen der Spektrallinien der Alkalimetalle.*

<i>Natrium:</i>		630	} scharfe Linien
589,6		621	
		617	
<i>Lithium:</i>		422	} glänzende, helle Linien
671	} helle, scharfe Linien	420	
610			
<i>Kalium:</i>		Im Gelb, Grün und Blau sehr heller Lichtschein	
770	} helle, scharfe Linien	<i>Cäsium:</i>	
694		621	} scharfe Linien; die Zwischenräume zwischen den Linien hell
404		601	
Im Gelb, Grün und Blau heller Lichtschein		599	
		459	
<i>Rubidium:</i>		456	
795	feine, scharfe Linie	<i>Thallium:</i>	
781	glänzende, scharfe Linie	535	scharfe, strahlend glänzende Linie.

Auf Tafel III ist auch das Sonnenspektrum abgebildet, welches sich durch eine Anzahl schwarzer Linien auszeichnet, welche als



## **Spektra der Alkalimetalle.**

Zu Seite 478 von Erdmann, Lehrbuch der anorganischen Chemie, 2. Aufl.

Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn in Braunschweig.







Fraunhofer'sche Linien bekannt sind; auch von diesen, die ganz auferordentlich zahlreich sind, wurden nur die stärksten und charakteristischsten wiedergegeben, damit ihre Lage mit derjenigen der Spektrallinien der Metalle verglichen werden kann.

Rechts von der im Sonnenspektrum sehr starken, dem Natrium angehörigen D-Linie liegt z. B. eine ganz schwache Fraunhofer'sche Linie, die durch Helium (S. 211) hervorgerufen wird. Derartig schwache Linien sind auf Tafel III nicht wiedergegeben; die feinen schwarzen Striche im Sonnenspektrum sind Skalenteile. Auch dieser Tafel ist nicht die willkürliche Skala von Bunsen und Kirchhoff (die aber als nicht ausgeschriebene Millimeter-einteilung ebenfalls aus unseren Tafeln leicht abzuleiten ist) zu Grunde gelegt, sondern die Skalenteile bedeuten je 10 m $\mu$  (vergl. S. 114).

Benennung	Wellenlänge	Chemischer Ursprung	Benennung	Wellenlänge	Chemischer Ursprung
A . . .	760	Sauerstoff	F . . .	486	Wasserstoff
a . . .	722	Atmosphäre (H <sub>2</sub> O)	— . . .	437	Eisen
			— . . .	435	Eisen
B . . .	687	Sauerstoff	G . . .	434	Wasserstoff
C . . .	656	Wasserstoff	— . . .	426	Eisen
D . . .	589,6	Natrium	h . . .	410	Wasserstoff
E . . .	527	Calcium	H <sub>1</sub> . . .	397	Calcium
b . . .	517	Magnesium	H <sub>2</sub> . . .	393	Calcium

Kalium, K.

Synonyma: Potassium (engl.); Калий (Kali, russ.).

Atomgewicht K = 38,82. Molekulargewicht K = 38,82. Schmelzpunkt 62,5°. Siedepunkt etwa 670°. Spezifisches Gewicht 0,865 bei 15°. In seinen Salzen einwertig.

Das Kalium ist ein Bestandteil vieler gesteinsbildenden Silikate, von denen namentlich der Kalifeldspat und der Kaliglimmer verbreitet sind. Bei der Verwitterung der Gesteine wird das Kalium mit besonderer Vorliebe von den Pflanzen aufgenommen, für deren Stoffwechsel diesem Element offenbar sehr wichtige Funktionen zukommen, und gelangt durch die Futterpflanzen weiter in den Tierkörper. Pflanzenasche und tierische Stoffe waren denn auch lange Zeit die ausschließlichen Ausgangsmaterialien für die Darstellung von Kaliumverbindungen, bis man in Stassfurt und in der Folge dann an vielen anderen Punkten der Provinz Sachsen, in Anhalt, Thüringen, Braunschweig, Hannover reiche Kaliumsalzlager auffand, welche die auferordentlich mächtigen Steinsalzablagerungen Norddeutschlands als Schicht von einigen Metern Höhe zu überdecken pflegen (Edelsalze). Seitdem werden die Kaliumsalze nicht mehr zu industriellen Zwecken dem Boden entzogen, sondern im Gegenteil dem bestellten Boden künstlich zugefügt, da die genannten reichen Vorkommnisse den gesamten, seitdem noch auferordentlich

Vorkommen.

Kaliumsalzlager.

gesteigerten Bedarf der Industrie und Landwirtschaft auf unbegrenzte Zeit hinaus zu decken vermögen.

Entstehung  
der Kali-  
lager.

Die Entstehung der deutschen Kalilager hat man sich in folgender Weise zu denken. Ein Teil der durch Verwitterung der Gesteine löslich werdenden Kaliumverbindungen entgeht der Aufnahme durch Pflanzenwurzeln und gelangt, an Chlor und an Schwefelsäure gebunden, mit der Hauptmenge des den meisten Pflanzen weniger zusagenden Natriums durch die Wasserläufe ins Meer. Wo nun große Massen von Meerwasser zur Krystallisation gelangen, scheidet sich in der Wärme nur Chlornatrium, beim Abkühlen auch etwas Anhydrit (Calciumsulfat) ab; die leicht löslichen Kaliumsalze bleiben in der Mutterlauge und kommen nur unter ganz besonders günstigen Bedingungen schließlich auch noch zur Krystallisation; sie scheiden sich dann in Form eines Chlormagnesiumdoppelsalzes (Carnallit) ab, welches die Steinsalzformation überlagert, aber unter gewöhnlichen Verhältnissen rasch wieder aufgelöst wird. Bei den genannten deutschen Fundstätten sind zunächst durch lössartige Windbildungen, dann noch auf andere Art über dem Carnallit neue wasserdichte Schichten entstanden, welche dieses Mineral auf höchst merkwürdige Weise vor der Wiederauflösung geschützt haben. Wo das Wasser dann doch seinen Weg zu dem Carnallit fand, drang es in so spärlicher Menge durch die Thon- und Anhydritschichten, daß es nur zur Lösung des Chlormagnesiums ausreichte, das Kalium aber in Form von Sylvinit als sehr wertvolles Mineral hinterblieb; das Sickerwasser war auch meist mit Sulfaten (namentlich Calciumsulfat) gesättigt, so daß nun eine sekundäre Bildung von schwer löslichen Doppelsalzen des Kaliumsulfats (Kainit, Schönit, S. 543) erfolgen konnte.

*Gesamtproduktion der deutschen Kaliwerke an Magnesium-, Kalium-, Natrium- und Borverbindungen, durchschnittliche Jahresproduktion in Tonnen.*

*1. Geförderte Rohsalze.*

J a h r	Carnallit	Kainit	Schönit <sup>1)</sup>	Sylvinit	Steinsalz	Kieserit	Boracit
1860/69	95 978	4 188	184	—	49 559	345	8
1870/79	510 915	24 147	1 107	—	73 697	174	37
1880/89	785 386	223 129	15 643	3 055	184 080	9 199	146
1890/94	808 027	541 911	41 975	41 976	301 404	5 444	173
1895	782 944	649 152	20 388	76 097	259 424	3 012	145
1896	856 223	829 686	3 339	90 390	277 884	2 841	195
1897	851 272	975 814	36 372	84 105	288 036	2 619	184
1898	990 998	1120 616		94 270	291 591	2 444	251
1899	1317 948	1063 195		100 653	310 377	2 066	155

*2. Von den 1897 geförderten Kaliummagnesiumsalzen wurden verwendet:*

	Zu Ackerbauzwecken		Zu chemischen Zwecken
	in Deutschland	im Auslande	
Kainit . . . . .	665 758	266 876	43 180
Carnallit . . . . .	55 949	5 133	790 190
Sylvinit . . . . .	3 207	28 264	52 634

<sup>1)</sup> Mit Hartsalz und Langbeinit.

Aus den natürlichen Kaliumsalzen stellt man zunächst Chlorkalium, oder, wenn ihre Zusammensetzung dies erlaubt, das wertvollere Kaliumsulfat dar; diese beiden Salze sind dann das Ausgangsmaterial für die Bereitung aller übrigen Kaliumverbindungen.

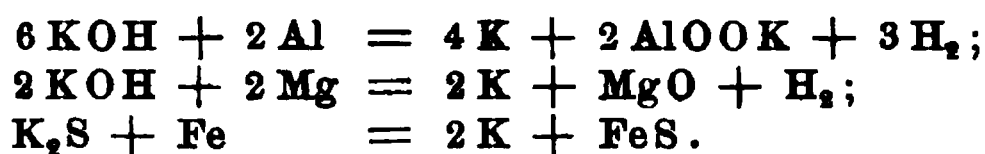
Verarbeitung der natürlichen Kaliumsalze.

### 3. Produkte der chemischen Kaliindustrie.

Jahr	Chlorkalium KCl	Kaliumsulfat K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Künstl. Schönit K <sub>2</sub> Mg(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> + 6 aq.	Calcinirter Schönit K <sub>2</sub> Mg(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Kieserit MgSO <sub>4</sub> + 1 aq.	Düngesalz 88 Prozent K <sup>1)</sup>
1880/84	121 477	600	80	1 600	7 060	1 700
1885/89	121 658	7 280	523	9 198	24 433	11 576
1890/94	135 948	15 977	1 035	11 886	27 882	8 853
1895	134 538	13 403	898	8 248	25 115	5 106
1896	147 680	13 889	1 051	4 622	24 988	2 137
1897	142 314	15 403	922	7 415	25 669	3 062
1898	174 380	17 781	914	10 535	19 934	—
1899	180 672	24 656	579	8 459	28 216	—

Das metallische Kalium kann nur durch sehr energische Prozesse aus seinen Verbindungen im freien Zustande abgeschieden werden. Es bildet sich bei der Elektrolyse des Ätzkalis, des Cyankaliums und auch des Chlorkaliums im Schmelzflusse; beim Chlorkalium muß man indessen den Schmelzpunkt durch Zugabe von viel Chlorcalcium herabdrücken, weil bei höherer Temperatur das Kalium auf das Chlorkalium unter Bildung eines Subchlorürs einwirkt. Ferner entsteht metallisches Kalium durch Reduktion von Ätzkali oder von Schwefelkalium mit Aluminium, Magnesium, Eisen, Eisencarbid oder Kohle:

Darstellung des Kaliums.



Eine ältere Methode der Kaliumdarstellung beruht auf der Reduktion des Kaliumkarbonats mit Kohle; man benutzte mit Vorliebe die innige Mischung von Kaliumkarbonat mit fein verteilter Kohle, welche beim Glühen von Weinstein bei Luftabschluß entsteht. Dieses Verfahren leidet aber an dem großen Übelstande, daß sich das Kalium bei höherer Temperatur mit dem bei der Reaktion als Nebenprodukt entstehenden Kohlenoxyd sehr leicht verbindet (S. 405); dadurch wird nicht nur die Ausbeute, sondern auch die Betriebssicherheit vermindert, da Kohlenoxydkalium C<sub>6</sub>O<sub>6</sub>K<sub>6</sub> an feuchter Luft in sehr explosive Verbindungen übergeht.

Kalium ist ein silberweißes, stark glänzendes Metall, bei gewöhnlicher Temperatur von Wachsconsistenz, in der Kälte spröde. Es krystallisirt regulär, schmilzt bei + 62,5° und siedet bei 667°, ist sonach bei Rotglühhitze destillirbar.

Eigenschaften.

<sup>1)</sup> In früheren Jahren noch ärmer an Kalium abgegeben.

Auf Wasser geworfen, entzündet sich das Kalium augenblicklich und verbrennt mit Flamme.

Die bei dem Vorgange:



entwickelte Hitze ist so groß, daß der Wasserstoff sich entzündet und mit einer Flamme brennt, die durch das in der Flamme verdampfende und verbrennende Kalium violett gefärbt erscheint. Das gebildete Kaliumhydroxyd löst sich in dem überschüssigen Wasser auf.

Kalium ist eines der kräftigsten Reduktionsmittel; es entzieht der Borsäure, der Kieselsäure den Sauerstoff und verbrennt in vielen sauerstoffhaltigen Gasen, so z. B. im Kohlendioxyd-, im Stickoxydgase.

Wegen seiner leichten Veränderlichkeit kann das Kalium nicht an der Luft oder in lufthaltenden Gefäßen aufbewahrt werden; man bewahrt es gewöhnlich unter Erdöl auf.

### Verbindungen des Kaliums mit Sauerstoff und mit Wasserstoff.

Kalium-  
dioxyd.

Beim gelinden Erhitzen im trockenen Sauerstoffstrome, welches zweckmäßig in einem Gefäße aus Aluminium vorgenommen wird, entzündet sich das Kalium und verbrennt zu Kaliumdioxyd  $\text{KO}_2$ . Dieses Dioxyd ist die einzige mit Sicherheit bekannte Verbindung des Kaliums mit Sauerstoff; es besitzt eine orangegelbe Farbe, die beim Erhitzen immer dunkler wird, erweicht bei  $280^\circ$  und schmilzt dann zu einer durchsichtigen dunkeln Flüssigkeit, welche beim Wiedererkalten in Blättern krystallisirt. Mit Wasser und mit Säuren zersetzt sich das Kaliumdioxyd sofort mit starker Erhitzung unter Entwicklung von Sauerstoff, Bildung von Wasserstoffsuperoxyd und von Ätzkali oder von Kalisalzen.

Kalium-  
hydrür.

Wird Kalium im trockenen Wasserstoffgase erhitzt, so nimmt es sein 126 faches Volumen von dem Gase auf. Die Absorption beginnt bei  $200^\circ$  und wird lebhaft bei 350 bis  $400^\circ$ ; dabei bildet sich die Verbindung  $\text{K}_2\text{H}$ , welche eine metallglänzende, dem Silberamalgam sehr ähnliche Masse darstellt. Bei  $412^\circ$  zerfällt sie vollständig in ihre Bestandteile, und an der Luft entzündet sie sich und verbrennt. Im Vakuum beginnt die Dissociation des Kaliumhydrürs schon bei  $200^\circ$ . Mit Wasser zersetzt sich das Kaliumhydrür sehr lebhaft unter Freiwerden von viel Wasserstoff und Bildung von Kalilauge:

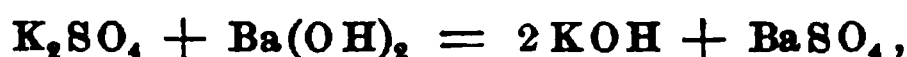


### Kaliumhydroxyd, KOH.

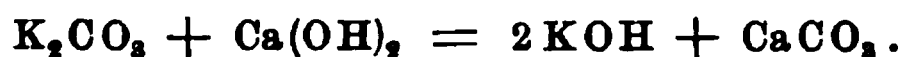
*Synonyma: Kalium hydricum; Kali causticum; Kali hydricum; Lapis causticus; Ätzein; Ätzkali; Kalihydrat; Hydroxyde de potasse.*

Molekulargewicht  $\text{KOH} = 55,70$ . Prozentische Zusammensetzung: 69,69 Prozent Kalium, 28,51 Prozent Sauerstoff, 1,80 Prozent Wasserstoff.

Kaliumhydroxyd bildet sich bei der Einwirkung von Baryum- Bildung.  
hydroxyd  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  auf Kaliumsulfat:



sowie durch Umsetzung von Kaliumkarbonat mit Ätzkalk:



1 kg Kaliumkarbonat in 10 Litern Wasser gelöst, wird in einem eisernen oder silbernen Kessel zum Kochen erhitzt, und so lange in kleinen Partien gelöschter Kalk (Calciumhydroxyd) eingetragen, bis die Zersetzung vollendet ist. Die durch Absetzenlassen geklärte Auflösung des Kalihydrats (Kalilauge) wird mittels eines Hebers abgezogen, in einem blanken silbernen oder eisernen Kessel rasch bis zur Trockne verdampft und der Rückstand in einem Silber- tiegel bei beginnender Glühhitze geschmolzen (*Kali causticum fusum*). Zur weiteren Reinigung löst man das Kaliumhydroxyd in Alkohol, wobei Verun- reinigungen (Kaliumkarbonat, Kaliumsilikat, Calciumhydroxyd) zurückbleiben und dampft abermals rasch zur Trockne (*Kalium hydricum alkohole depuratum*).

Die Darstellung des Kaliumhydroxyds im Großen erfolgt fast nur Darstellung.  
noch auf elektrolytischem Wege direkt aus Chlorkalium (S. 270):



Kaliumhydroxyd ist ein weißer, harter, undurchsichtiger Körper Kalihydrat.  
von krystallinischem Bruche, schmilzt in dunkler Rotglühhitze zu einer farblosen Flüssigkeit und verflüchtigt sich erst in sehr hohen Hitze- graden; es zerfließt an der Luft, indem es Wasser entzieht, in welchem es sich löst; es zieht ferner aus der Luft Kohlensäure an, mit der es sich zu Kaliumkarbonat verbindet. In Wasser löst es sich leicht und unter starker Erhitzung auf (213 g in 100 g kaltem Wasser); die wässerige Lösung führt den Namen Kalilauge (*Liquor Kali caustici*). Kalilauge.  
Auch in Weingeist ist das Ätzkali löslich (vergl. oben).

*Specifisches Gewicht wässeriger Kalilauge bei 15°.*

Prozente K O H	Specifisches Gewicht	Prozente K O H	Specifisches Gewicht
1	1,01	40	1,40
5	1,05	45	1,46
10	1,09	50	1,52
15	1,14	55	1,60
20	1,19	60	1,67
25	1,24	65	1,73
30	1,29	70	1,79
35	1,34		

Bei Kalilauge ist also die Zahl hinter dem Komma (die Mantisse) etwa doppelt so groß, als bei Salzsäure von gleichem Prozentgehalte und die empirische Regel für den Gehalt der Lauge von bekanntem specifischen Gewicht lautet hier, wenn man nur von den allerhöchsten Konzentrationen absieht, noch einfacher als die Regel für den Chlor-



wasserstoffgehalt wässriger Salzsäure (vergl. S. 282). Kalilauge greift Glas und Thongeschirre an, schmeckt höchst ätzend und wirkt zerstörend auf alle tierischen und viele pflanzlichen Substanzen ein. Kalihydrat ist daher ein sehr kräftiges Ätzmittel; behufs chirurgischer Anwendung wird es in Stangenform gebracht, indem man es schmilzt und im geschmolzenen Zustande in eine Form von Bronze gießt, aus der es nach dem Erkalten in Gestalt von federkieldicken Stäbchen entfernt werden kann. In dieser Gestalt führt es den Namen *Kali causticum fusum*, oder *Lapis causticus*.

Mit Säuren vereinigt es sich unter Wasserabspaltung zu Kaliumsalzen. Kaliumhydroxyd und Schwefelsäure z. B. geben Kaliumsulfat und Wasser:



Das Kaliumhydroxyd setzt sich als sehr starke Base mit den Salzen anderer Metalle in der Weise um, daß das Kalium sich mit den Säuren derselben verbindet, wobei häufig unlösliche Metallhydroxyde oder Metalloxyde ausfallen. So giebt eine Auflösung von Kupfersulfat, mit Kaliumhydroxyd vermischt, Kaliumsulfat und Kupferhydroxyd:



Die Auflösungen des Kaliumhydroxyds zeigen auch in sehr verdünntem Zustande noch stark basische, oder, wie man es auch nennt, alkalische Reaktion, d. h. sie bläuen durch Säuren gerötetes Lackmuspapier, und bräunen den gelben Farbstoff der Curcumawurzel.

Anwendung.

Kaliumhydroxyd ist das stärkste käufliche Alkali und findet als solches in den Laboratorien und in der Technik eine sehr vielseitige Anwendung. In erster Linie kommt in Betracht der Verbrauch in der Seifenindustrie (weiche Seifen, Schmierseifen), bei der Herstellung von Oxalsäure und in der Farbentechnik. Die Kalischmelze ist ein wichtiges Mittel, um komplizierte organische Verbindungen in einfachere überzuführen, Schwefel und Halogene aus ihnen zu eliminieren. Das technische Ätzkali kam früher meist in fester Form, neuerdings vielfach auch als Lauge von etwa 50 Prozent KOH in den Handel. Es muß in gut schließenden Gefäßen aus Eisen oder Steingut versandt werden. Man prüft es auf Kaliumkarbonat durch Versetzen mit verdünnter Schwefelsäure und bestimmt den Gehalt durch Titrieren mit Phenolphthalein als Indikator unter Zusatz von Chlorbaryumlösung.

Versand und Prüfung.

### Verbindungen des Kaliums mit Stickstoff, Schwefel, Halogenen und andern Elementen.

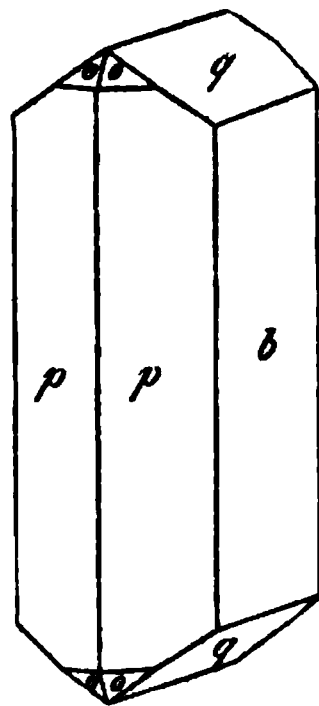
Stickstoffkalium.

Ein Stickstoffkalium  $\text{KN}_3$  krystallisiert in regulären, dem Chlorkalium sehr ähnlichen Formen beim Eindampfen einer mit Kalilauge neutralisirten Lösung von Stickwasserstoffsäure (S. 191) und ist von Dennis als Reagens zur analytischen Abscheidung des Thors empfohlen worden; die Existenz eines Kaliumnitrides  $\text{K}_3\text{N}$  ist nicht sicher, es soll sich aus dem bereits besprochenen Kaliumamid  $\text{KNH}_2$  (S. 206) beim Erhitzen als grünschwarze selbstentzündliche Masse bilden.

Von den Kaliumsalzen der Sauerstoffsäuren des Stickstoffs findet das Kaliumnitrit  $\text{KNO}_2$  in der analytischen Chemie eine beschränkte Anwendung; man erhält es durch Schmelzen von Salpeter unter Zusatz von Reduktionsmitteln (Blei, Eisen, Alkalisulfit) als leicht schmelzbares, zerfließliches Salz, dessen konzentrierte Lösung unter Umständen prismatische Kryställchen  $2\text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  liefert. Kaliumnitrit.

Das Kaliumnitrat  $\text{KNO}_3$  (salpetersaures Kalium, Kalisalpeter) bildet farblose, durchsichtige, säulenförmige, gestreifte, inwendig nicht selten hohle Krystalle des rhombischen Systems (Figur 235) von kühlendem, scharf salzigem Geschmack und besitzt das spezifische Gewicht 2,1. Bis auf  $339^\circ$  erhitzt, schmilzt der Salpeter zu einem dünnflüssigen Liquidum, noch stärker erhitzt, zersetzt er sich, indem Sauerstoff entweicht und salpetrigsaures Kalium zurückbleibt. Der Salpeter ist in Wasser ziemlich leicht löslich, und seine Löslichkeit nimmt mit der Temperatur bedeutend zu. 100 g Wasser von  $0^\circ$  lösen 13 g Salpeter auf, 100 g Wasser von  $100^\circ$  aber 247 g. Die gesättigte Lösung des Salpeters siedet bei  $114^\circ$  und enthält 327 g Salpeter auf 100 g Wasser. Man gewinnt den Kalisalpeter aus Chlorkalium durch doppelte Umsetzung mit Chilisalpeter: Kaliumnitrat.

Fig. 235.



Salpeterkrystall.



das Chlornatrium krystallisirt in der Hitze aus der konzentrierten Lösung und beim Erkalten schießt aus der Mutterlauge der in kaltem Wasser schwer lösliche Kalisalpeter an.

Der Salpeter findet sich in der Natur in heißen Ländern, namentlich in Ägypten und Ostindien nach der Regenzeit, in ziemlicher Menge an gewissen Stellen des Bodens ausgewittert. Das durch Auslaugen der Erde und Abdampfen gewonnene Produkt wurde als indischer Rohsalpeter in den Handel gebracht. Indischer Rohsalpeter.

Man gewann in Salpeterplantagen in ganz ähnlicher Weise künstlich Salpeter, indem man stickstoffhaltige, tierische, faulende und verwesende Stoffe: Harn, Mistjauche und tierische Abfälle aller Art mit kalium- und calciumsalzhaltiger Erde, z. B. Bauschutt, oder auch natürlichem Calcium- oder Magnesiumkarbonat, mit Holzasche oder kaliumhaltigen Gebirgsarten (z. B. verwittertem Feldspat) versetzt, jahrelang der Einwirkung der Luft aussetzte. Dies geschah durch mauer- und terrassenförmiges Aufschichten der Salpetererde, wobei diese Mauern dem herrschenden Winde zugekehrt waren. Die Salpetererde wurde nach genügend langer Einwirkung der atmosphärischen Luft mit Wasser behandelt. Die ausgelaugten Salze, ein Gemenge von Kalium-, Calcium- und Magnesiumnitrat, versetzte man mit Holzasche, wobei das kohlensaure Kalium der Holzasche Calcium und Magnesium ausfällte. Salpeterplantagen.

Aus den Laugen wurde durch Abdampfen zuerst ein roher, brauner Salpeter, und daraus durch Umkrystallisiren der gereinigte gewonnen.

Verwendung des Salpeters.

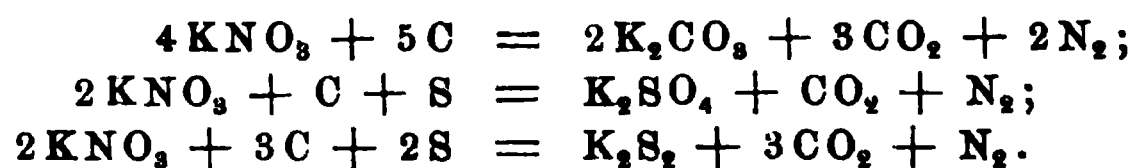
Kalisalpeter dient zum Konserviren von Fleisch, sowie als vorzügliches Intensivdüngemittel für feinere Pflanzenkulturen. Früher spielte er auch eine große Rolle in der Brisanztechnik.

Schießpulver.

Seine Hauptanwendung fand er zur Fabrikation des Schießpulvers. Das alte Schießpulver ist ein Gemenge von Salpeter, Schwefel und Kohle, in Gewichtsverhältnissen, die zwar bei den verschiedenen Pulverarten (Militärpulver, Jagdpulver, Kanonenpulver, Sprengpulver etc.) einige Schwankungen zeigen, aber durchschnittlich folgende oder nahezu folgende sind: Salpeter 75 Prozent, Schwefel 12 Prozent und Kohle 13 Prozent. Dieses Gewichtsverhältnis entspricht sehr nahe 2 Molekülen Salpeter, 1 Atom Schwefel und 3 Atomen Kohlenstoff. Die Wirkung des Pulvers beruht darauf, daß es in Berührung mit einem glühenden Körper sich sogleich entzündet, und daß bei seiner Verbrennung ein sehr beträchtliches Volumen von Gasen gebildet wird, die, im Momente ihrer Entstehung stark erhitzt, mit großer Kraft sich auszudehnen streben; geschieht die Verbrennung des Pulvers in einem Flinten- oder Kanonenlaufe, so werden durch den Druck der sich gewaltsam ausdehnenden Gase die Projektile mit großer Kraft aus dem Rohre getrieben.

Theorie seiner Wirkung.

Die Hauptprodukte der Zersetzung sind Kaliumkarbonat, Kaliumsulfat, Kaliumdisulfid, Kohlendioxyd, Kohlenoxyd und Stickstoff (Debus); der Prozeß verläuft wesentlich nach den Gleichungen:



Knallpulver.

Ein Gemenge von 3 kg Salpeter, 2 kg trockenem, kohlensaurem Kalium und 1 kg Schwefel bildet das sogenannte Knallpulver, welches, in einem eisernen Löffel erhitzt, zuerst schmilzt und dann mit heftigem Knalle explodiert. Ein Gemenge von 3 kg Salpeter, 1 kg Schwefel und 1 kg Sägespänen (Schnellfluß) entwickelt entzündet eine so intensive Hitze, daß kleine Silber- und Kupfermünzen darin sofort schmelzen, vergl. S. 562.

Kalium und Schwefel.

Kalium verbindet sich mit Schwefel in mehreren Verhältnissen; nach Berzelius pflegt man die Existenz der fünf Verbindungen  $\text{K}_2\text{S}$ ,  $\text{K}_2\text{S}_2$ ,  $\text{K}_2\text{S}_3$ ,  $\text{K}_2\text{S}_4$ ,  $\text{K}_2\text{S}_5$  anzunehmen; derartige Substanzen sind, neben Kaliumkarbonat und sauerstoffhaltigen Schwefelverbindungen, in den gelbbraunen, unter dem Namen Schwefelleber (Hepar) bekannten Massen enthalten, welche durch Zusammenschmelzen von Schwefel mit Kaliumkarbonat oder durch Reduktion von Kaliumsulfat mit Kohle oder auf Kohle mit dem Lötrohre entstehen. Diese Reduktion vollzieht sich unter eigentümlichem, phosphoreszentem Aufleuchten. Schwefelleber wird durch Säuren, auch schon durch Kohlensäure, leicht unter Abscheidung von Schwefel und Entwicklung von Schwefelwasserstoff zersetzt; mit Wasser befeuchtet und auf blankes Silber gebracht, erzeugt sie einen schwarzbraunen Fleck von Schwefelsilber.

Schwefelleber.

Kaliumhydrosulfid.

Kaliumhydrosulfid KSH erhält man, indem man eine Lösung von Kaliumhydroxyd vollkommen mit Schwefelwasserstoff sättigt:



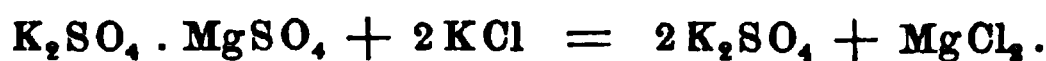
Aus der konzentrierten Lösung schießt es in gelbbraunen Krystallen an; es reagiert alkalisch und ist sehr zerfließlich. Auch beim Erhitzen von Kalium in Schwefelwasserstoffgas bildet sich unter Feuererscheinung diese starke Sulfobase. Teilt man eine Lösung von Kaliumhydroxyd in zwei gleiche

Hälften, sättigt die eine mit Schwefelwasserstoffgas und mischt die andere hinzu, so erhält man eine Lösung von Einfach-Schwefelkalium:



freilich ist die Umsetzung nie eine vollständige, weil Schwefelkalium mit Wasser wieder unter Rückbildung von Kaliumhydrosulfid und Kaliumhydroxyd dissociirt. Schwefelkalium kann auch durch Reduktion von Kaliumsulfat im Wasserstoffstrome bei Glühhitze gewonnen werden; es ist sowohl im Schmelzflusse als auch in wässriger Lösung durch ein großes Lösungsvermögen für viele Schwefelmetalle ausgezeichnet (vergl. bei Arsen und Antimon, S. 371).

Zur Gewinnung des Kaliumsulfats  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (schwefelsaures Kalium, *Kalium sulfuricum*) stellt man aus den sulfathaltigen Stassfurter Salzen zunächst Schönit (vergl. bei Magnesium) oder ähnliche Magnesiumdoppelsalze des Kaliumsulfats dar, welche mit Chlorkalium umgesetzt werden:



Kaliumsulfat besitzt ein spezifisches Gewicht 2,64, schmilzt erst bei  $1080^\circ$  und bildet das Ausgangsmaterial für die Darstellung sehr vieler anderer Kaliumsalze. 100 g Wasser lösen bei  $0^\circ$  nur 8,5 g, bei  $100^\circ$  dagegen 26 g Kaliumsulfat; das Salz bindet kein Wasser, krystallisirt in harten, farblosen, durchsichtigen, sechsseitigen Säulen (Figur 236) und besitzt einen bitterlich-salzigen Geschmack.

Das Kaliumdisulfat  $\text{KHSO}_4$  findet wegen seiner Eigenschaft, erst bei sehr hoher Temperatur Schwefelsäure abzugeben, Anwendung zum Aufschließen von Mineralien und andern schwer löslichen Stoffen; es kommt in der Natur als vulkanisches Produkt (*Minesit*) bei Neapel vor. 100 g davon lösen sich in 300 g eiskaltem, aber schon in 100 g heißem Wasser. Beim höheren Erhitzen schmilzt es leicht und giebt dann Wasser und Schwefeltrioxyd ab; bei 300 bis  $320^\circ$  im Vakuum erhitzt, giebt es glatt Kaliumpyrosulfat  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ .

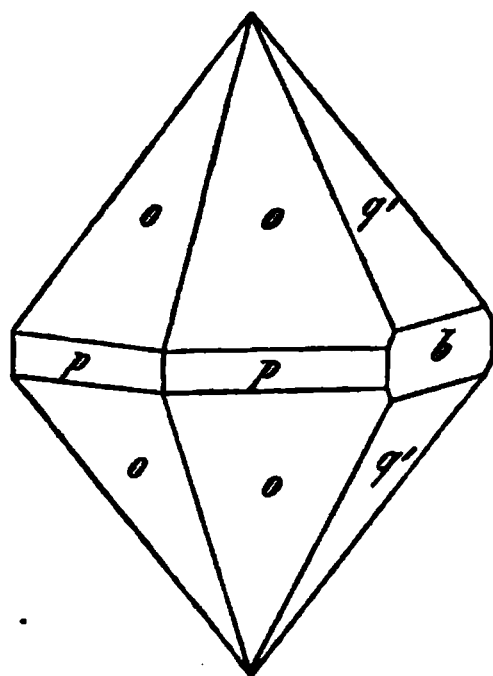
Kaliumsulfid  $\text{K}_2\text{S}$  und namentlich Kaliumdisulfid  $\text{KHSO}_3$  sind leicht lösliche Salze; Kaliumpersulfat  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  krystallisiert in triklinen Tafeln.

Das wesentlichste Ausgangsmaterial für die Darstellung des Chlorkaliums ist der Carnallit  $\text{KMgCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ , dessen heiß gesättigte Lösung beim Erkalten direkt eine Krystallisation von Chlorkalium liefert:



Dieser Prozeß hat sich in unseren deutschen Kalilagern auch hier und da bereits geologisch vollzogen; das so als Mineral vorkommende Chlor-

Fig. 236.



Kaliumsulfatkrystall.

Kaliumdisulfat.

Chlorkalium.

kalium führt den Namen Sylvin. Ein mit Sylvinkristallen durchsetztes Konglomerat zersetzter Abraumsalze nennt man Sylvinit. Chlorkalium krystallisirt in durchsichtigen Würfeln, welche sehr oft die Oktaëderfläche zeigen, besitzt das specifische Gewicht 2,0 bei 0°, schmilzt gegen 770° und verflüchtigt sich bei Glühhitze leicht. Die heiss gesättigte Lösung siedet bei 109,6° und enthält auf 100 g Wasser 59,3 g, die bei 0° gesättigte nur 27,9 g Chlorkalium.

Kalium-  
subchlorür.

Mit metallischem Kalium unter Luftabschluss zusammengeschmolzen, liefert das Chlorkalium ein blaues Subchlorür, das wahrscheinlich die Zusammensetzung  $K_2Cl$  besitzt und demnach in seiner Zusammensetzung dem Kaliumhydrür  $K_2H$  analog ist. In Wasser ist das Kaliumchlorür nur unter Zersetzung und sofortiger Wasserstoffentwicklung löslich; die farblose Lösung enthält dann neben Chlorkalium viel Ätzkali.

Kalium-  
chlorat.

Die Darstellung des Kaliumchlorats  $KClO_3$  ist auf S. 287 besprochen worden. Das Salz löst sich in eiskaltem Wasser nur mässig (3,3 g in 100 ccm); die gesättigte Lösung siedet bei 104,8° und enthält 60 g Salz auf 100 g Wasser. Es bildet weisse, perlmutterglänzende Krystallblättchen des monoklinen Systems, besitzt einen kühlenden salpeterähnlichen Geschmack, schmilzt bei gelinder Hitze ohne Zersetzung, wird aber bei stärkerer Hitze zerlegt, indem es allmählich allen Sauerstoff abgibt (S. 79 und 288). Kaliumchlorat ist ein noch kräftigeres Oxydationsmittel wie der Salpeter, und detonirt mit grosser Gewalt nicht nur allein beim Erhitzen mit brennbaren Körpern, wie Kohle, Schwefel, Schwefelantimon, organischen Substanzen etc., sondern es explodiren derartige Gemenge häufig schon bei blosser Stosse oder Schlag. Es wurde diese Eigenschaft der Chlorate bereits bei der Chlorsäure (S. 287 und 290) erörtert und durch Experimente veranschaulicht.

Anwen-  
dungen.

Feuerwerksmischungen, in welchen man statt des Salpeters Kaliumchlorat anwendet, explodiren mit grösserer Lebhaftigkeit und bei geringerer Veranlassung. Man wendet als Füllmasse für Zündhütchen und Zündspiegel ein Gemenge von Kaliumchlorat mit Knallquecksilber, Schwefel oder Schwefelantimon an. Die Zündmasse der schwedischen Zündhölzchen besteht ebenfalls aus Kaliumchlorat und Schwefelantimon; dieselbe entzündet sich an der mit amorphem Phosphor bedeckten Reibfläche (S. 329). Erhebliche Mengen von Kaliumchlorat werden auch in der Färberei beim Anilinschwarzprozeß als Oxydationsmittel verwendet.

Kaliumperchlorat  $KClO_4$  (S. 288) bildet wasserhelle rhombische Säulen und ist verhältnismässig schwer löslich (1 kg in 143 g Wasser von 0° und in 5½ g Wasser von 100°). Kaliumchlorit  $KClO_2$  (S. 289) ist zerfließlich; Kaliumhypochlorit  $KClO$  kam früher in wässriger Lösung als Eau de Javelle in den Handel, bis es durch das Eau de Labarraque (S. 286) ersetzt wurde.

Brom-  
kalium.

Bromkalium  $KBr$  gewinnt man technisch aus Bromeisen (S. 300) mit Kaliumkarbonat; es unterscheidet sich vom Chlorkalium durch sein hohes specifisches Gewicht (2,41), niedrigeren Schmelzpunkt (715°) und leichtere Löslichkeit (100 g brauchen zur Lösung bei 0° 187 g, bei 100° nur 98 g Wasser).

Zur Darstellung des Jodkaliums dient als Ausgangsmaterial entweder Rohjod oder Kupferjodür (S. 307). Das Rohjod wird mit Wasser und Eisenfeile in Eisenjodür verwandelt, zur filtrirten Lösung so viel Jod noch hinzugefügt, daß sich Eisenjodürjodid bildet und mit Kaliumkarbonat schwarzes, gut filtrirbares Eisenoxyduloxyd fällt; beim Eindampfen des Filtrats krystallisirt das Jodkalium in farblosen Würfeln. Das Kupferjodür wird mit Schwefelwasserstoff zerlegt, der überschüssige Schwefelwasserstoff durch etwas Jod entfernt und die so erhaltene Jodwasserstoffsäure mit Kaliumkarbonat neutralisirt. Das Jodkalium ist durch ein sehr hohes specifisches Gewicht (3,05) ausgezeichnet und schmilzt schon bei etwa  $625^{\circ}$ . Bei  $0^{\circ}$  lösen 100 g Wasser 127 g, bei  $120^{\circ}$  aber 220 g Jodkalium.

Fluorkalium KF krystallisirt in farblosen, oft säulenförmig verlängerten Würfeln, schmeckt scharf salzig und zerfließt an der Luft rasch. Mit Schwefelsäure übergossen, entwickelt es schon in der Kälte Fluorwasserstoff. Die Lösung in Wasser macht Glas matt. Mit Flußsäure vereinigt sich dieses Salz in verschiedenen Verhältnissen zu sauren Salzen, von denen das beständigste,  $\text{HKF}_2$  oder  $\text{H}_2\text{K}_2\text{F}_6$ , erst bei Glühhitze zerfällt.

Ein Phosphorkalium wird durch Zusammenschmelzen der Komponenten unter Luftabschluß als braune, mit Wasser Phosphorwasserstoff entwickelnde Masse erhalten; auf Umwegen gewann Hugot eine Verbindung  $\text{P}_3\text{K}$ .

Das Dikaliumphosphat  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ , ist zerfließlich; Monokaliumphosphat  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  bildet in Wasser leicht lösliche, große, quadratische Krystalle und ist ein wichtiges Pflanzennährsalz. Auch Kaliummetaphosphat  $\text{KPO}_3$  kommt als Intensivnährsalz für Pflanzen in den Handel, und zwar in amorpher Form als gepulvertes Glas, wie man es durch rasche Abkühlung aus dem Schmelzflusse erhält; bei langsamer Abkühlung entglast sich die Schmelze und das Kaliummetaphosphat geht dabei in eine unlösliche Modifikation über.

Kaliumpyroantimoniat (pyroantimonsaures Kalium) wird erhalten, wenn freie Antimonsäure mit einem großen Überschusse von Kaliumhydroxyd geschmolzen, die Masse in Wasser aufgelöst und die Lösung verdunstet wird. Dabei scheidet sich das Salz  $\text{K}_4\text{Sb}_2\text{O}_7$  ab, welches aber bei der Behandlung mit Wasser in Kaliumhydroxyd und das Salz  $\text{K}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7 + 6\text{H}_2\text{O}$  zerlegt wird. Dieses stellt ein körnig krystallinisches Pulver dar, welches sich in Wasser ziemlich schwierig löst, und dessen Lösung als Reagens auf Natriumsalze benutzt wird. In wässriger Lösung geht es allmählich von selbst, rasch beim Kochen, in das Salz  $\text{KH}_2\text{SbO}_4$  der Orthoantimonsäure über. Die Lösung von Schwefelantimon  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  in Kalilauge ist ein Gemenge von Kaliummetantimonit  $\text{KSbO}_2$  und Kaliumsulfantimonit  $\text{K}_2\text{SbS}_3$ .

Ein Kaliumcarbid  $\text{K}_2\text{C}_2$  ist durch Einwirkung von metallischem Kalium auf Acetylen bei mäßiger Wärme erhalten worden. Mit Kohlenoxyd verbindet sich das Kalium ebenfalls direkt (S. 405), aber der entstehende Körper entspricht der komplizirten Formel  $\text{C}_6\text{O}_6\text{K}_6$  und ist ein Benzolderivat.

Als Ausgangsmaterialien für Kaliumkarbonat  $\text{K}_2\text{CO}_3$  dienen Chlorkalium, Kaliumsulfat oder organische Kaliumsalze. Das Chlor-



kalium wird durch gleichzeitige Einwirkung von krystallisirtem Magnesiumkarbonat und Kohlendioxyd unter Druck in Kaliummagnesiumkarbonat  $\text{KHMg}(\text{CO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  übergeführt, welches man durch Erhitzen mit Wasser bei  $120^\circ$  wieder zersetzt. Das Kaliumsulfat wird mit Kohle bei Gegenwart von Calciumkarbonat reduziert (Leblancprozess). Die organischen Kaliumsalze gehen beim Glühen an der Luft direkt in Kaliumkarbonat über. In der Technik geht man nicht von reinen organischen Kaliumsalzen aus, sondern versucht Abfallprodukte verschiedener Art, welche reich an solchen Salzen sind; namentlich kommt die Schlempekohle und die Asche der Wollwaschwässer hier in Betracht. Die Schlempe ist vergorene Melasse und enthält nach dem Abdestilliren des Spiritus noch die sämtlichen Kaliumsalze des Rübensaftes; der Wollschweiß, welcher bis zu 50 Prozent des Gewichtes der rohen Schafwolle ausmacht, ist ebenfalls reich an organischen Kaliumverbindungen, welche seifenartiger Natur sind.

Holzasche.

Wird Holzasche mit Wasser ausgelaugt und die Lösung zur Trockne eingedampft, so bleibt als Rückstand eine Salzmasse, welche die rohe Pottasche darstellt. Sie besteht im wesentlichen aus Kaliumkarbonat, enthält aber auch noch andere Salze, so namentlich Kaliumsulfat, Chlorkalium und Natriumsalze, nebst unverbrannten organischen Materien und geringen Mengen von kieselurem Kalium. Die rohe Pottasche wird gewöhnlich geglüht (calcinirt) und so in den Handel gebracht. Der Name „Pottasche“ rührt von der Sitte her, dieses Calciniren in Töpfen vorzunehmen. Aus der Pottasche erhält man durch Auflösen derselben in wenig Wasser, wobei die schwerer löslichen Salze zum Teil schon ungelöst zurückbleiben, und Eindampfen der Lösung, bis alle fremden (sämtlich schwerer löslichen) Salze auskrystallisirt sind, ein ziemlich reines Kaliumkarbonat. Durch Eindampfen der Mutterlauge bis zur Trockne erhält man dann die gereinigte Pottasche.

Gereinigte Pottasche.

Die Verarbeitung der Schlempekohle, welche meist auch sehr reich an Natrium und an Schwefelsäure ist, geschieht in der Weise, daß man zunächst Kaliumsulfat, eventuell auch noch Chlorkalium und Natriumkarbonat auskrystallisiren läßt und dann ein Doppelsalz,  $\text{KNaCO}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ , gewinnt, welches durch wenig siedendes Wasser zersetzt wird, wobei nur das Kaliumkarbonat in Lösung geht.

Kaliumkarbonat ist in Wasser außerordentlich leicht unter spontaner Erhitzung löslich: 100 g Wasser nehmen bei  $0^\circ$  83 g, bei  $135^\circ$  gar 205 g Kaliumkarbonat auf. Beim Erkalten einer heiß gesättigten Lösung erhält man glänzende, monokline Krystalle, die 21,43 Prozent Wasser enthalten und die Zusammensetzung  $2\text{K}_2\text{CO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  besitzen. Kaliumkarbonat ist an der Luft zerfließlich; die dabei entstehende ölige Flüssigkeit wurde von den alten Chemikern, welche ihr Kaliumkarbonat (*Alkali vegetabile fixum*) durch Glühen von Weinstein gewannen, als Weinsteinöl (*Oleum tartari*) bezeichnet. Kaliumkarbonat besitzt ein specifisches Gewicht 2,3 und schmilzt bei etwa  $1045^\circ$ .

Kaliumdikarbonat.

Beim Einleiten von Kohlendioxyd in eine konzentrierte Lösung von Kaliumkarbonat krystallisirt das schwerer lösliche Kaliumdikarbonat  $\text{KHCO}_3$ . Es bildet ziemlich große, durchsichtige, farblose, nicht zerfließliche Krystalle des monoklinen Systems, löst sich in etwa 4 Teilen



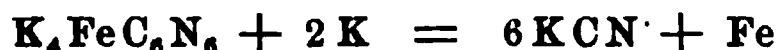
kalten Wassers, reagiert schwach alkalisch und verwandelt sich beim Kochen seiner Lösung in gewöhnliches (normales) Kaliumkarbonat. Die gleiche Umwandlung erleidet das Salz beim Erhitzen:



Cyankalium KCN bildet sich beim Erhitzen aller organischen stickstoffhaltigen Substanzen mit metallischem Kalium, beim Zusammenschmelzen von Kaliumnitrit mit Kaliumacetat, sowie durch Überleiten von Ammoniakgas über ein Gemenge von Ätzkali oder auch von Kaliumkarbonat mit Kohle bei hoher Temperatur. Das letztere Verfahren dient seit einiger Zeit zur technischen Gewinnung des Cyankaliums. Cyan-  
kalium.

Man erhitze etwas Harnsäure oder irgend eine andere trockene, stickstoffhaltige, organische Substanz mit einem Stückchen Kaliummetall in einem engen Reagirrohre bis zum Glühen und tauche das noch heiße Rohr in ein Bechergläschen mit kaltem Wasser, so daß es zerspringt und der Rohrinhalt zur Lösung, das überschüssige Kalium zur Zersetzung gelangt. Ferner erhitze man in einem zweiten Reagirrohre ein Gemisch von 1 g Kaliumnitrit mit 1 g frisch geschmolzenem Kaliumacetat und 2 g geglühtem Kaliumkarbonat und bringe die Schmelze in der gleichen Weise zur Lösung. Filtriert man von der ausgeschiedenen Kohle und den Glasscherben ab, so erhält man in beiden Fällen Filtrate, welche beim direkten Ansäuern stark nach Blausäure riechen und beim Versetzen mit etwas Eisenchlorid- und Eisenvitriollösung und nachfolgendem Ansäuern Berlinerblau geben. Darstellung  
von Cyan-  
kalium im  
Reagenz-  
rohre.

Ganz reines Cyankalium erhält man durch Zusammenschmelzen von entwässertem, gelbem Blutlaugensalz mit metallischem Kalium unter Luftabschluß: Technische  
Darstellung  
des Cyan-  
kaliums.



und glühflüssige Filtration durch porösen Thon, wobei das metallische Eisen zurückbleibt. Das gleiche Verfahren wird auch technisch angewandt, nur daß man an Stelle des Kaliums das wohlfeilere Natrium nimmt. Ein großer Teil des technischen Cyankaliums enthält daher große Mengen von Cyannatrium, welches aber für die meisten Verwendungen dieses Produktes dieselben Dienste leistet, ja wegen seines niedrigeren Molekulargewichtes noch ausgiebiger ist. Cyankalium krystallisiert regulär und kommt in durchscheinenden krystallinischen Stücken in den Handel, welche einen betäubenden Geruch besitzen, weil schon die Kohlensäure der Luft daraus Blausäure in Freiheit setzt. In Wasser ist es sehr leicht löslich; in trockenem Zustande sehr beständig, zersetzt es sich in wässriger Lösung und ebenso an feuchter Luft rasch unter Ammoniakentwicklung. Es ist ein vorzügliches Reduktionsmittel für pyrochemische Arbeiten und findet eine ausgedehnte technische Anwendung bei der Gewinnung des Goldes aus goldarmen Erzen oder Sanden, in der Galvanoplastik beim Vergolden, Versilbern, Vernickeln, endlich in der Photographie als Lösungsmittel für Silbersalze. Bei der Oxydation geht es leicht in Kaliumcyanat KCNO über, welches bei der Cyankaliumdarstellung als Nebenprodukt auftritt und zur Darstellung von Harnstoff (S. 440) und von Dulcin dient. Auch Schwefel wird von Cyankalium sehr leicht aufgenommen unter Bildung von Rhodankalium KCNS, ein Salz, welches wir bereits als Ausgangsmaterial zur Darstellung von Kohlenoxysulfid (S. 443) kennen gelernt haben. Kalium-  
cyanat.  
  
Rhodan-  
kalium.

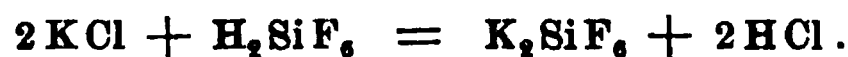
Das Siliciumdioxid zersetzt im Schmelzflusse die meisten Kaliumsalze unter Bildung von glasförmigem Kaliumsilikat, welches sich in Kalium-  
silikat.

gepulvertem Zustande in Wasser recht langsam, aber sehr reichlich zu einer dickflüssigen klebrigen Masse auflöst (Kaliwasserglas). Man stellt die Wasserglaslösung nicht durch einfaches Kochen, sondern durch Erhitzen mit Wasser unter Druck her.

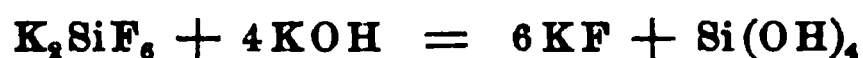
Die Auflösung des Wasserglases, auf Holz oder Papier gestrichen, trocknet zu einem glasartigen Firnis ein, welcher diese Gegenstände weniger leicht feuerfangend macht. Man wendet daher das Wasserglas an, um Holzwerk, Bedachungen, Tapeten, Theaterrequisiten, Ballettkleider, Kulissen u. dergl. vor Feuersgefahr zu schützen; auch hat es Anwendung zur Fixirung von Wandgemälden gefunden. Imprägnirt man mit Wasserglaslösung Bausteine, so werden dieselben sehr hart und der Verwitterung weniger zugänglich.

Kieselfluor-  
kalium.

Die Kieselfluorwasserstoffsäure  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  erzeugt in Kalisalzlösungen einen Niederschlag von Kieselfluorkalium  $\text{K}_2\text{SiF}_6$ , welcher zwar aus mikroskopischen Kryställchen besteht, aber ein eigentümlich durchscheinendes, gallertartiges Aussehen besitzt. Selbst die Kaliumsalze sehr starker Säuren werden in dieser Weise durch Kieselfluorwasserstoffsäure zersetzt:



Das Kieselfluorkalium ist schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol; durch Alkalien wird es nach der Gleichung



so leicht und glatt zersetzt, daß man es mit Alkali unter Anwendung von Phenolphthalein als Indikator titriren kann.

Geschicht-  
liches und  
Statisti-  
sches.

Das Kalium wurde 1807 von Davy entdeckt, und damit der Anstoß zur Entdeckung verschiedener anderer Metalle, und zur Erkenntnis der Zusammengesetztheit mehrerer bis dahin für einfach gehaltenen Körper gegeben. H. Davy gewann es aus dem bis dahin für ein Element gehaltenen Atzkali (Kaliumhydroxyd) mit Hilfe einer starken Volta'schen Säule. — Bis in die Mitte des 19. Jahrhunderts war die Asche pflanzlicher Stoffe (Holz, Rübenzuckerschlempe) das wichtigste Ausgangsmaterial für die Gewinnung von Kalisalzen. Außerdem kamen nur noch tierische Abfallstoffe in Frage (Salpeterplantagen).

Abraum-  
salze.

Edelsalze.

Die Entdeckung der Staßfurter Kalisalzlager, denen bis in die letzten Jahre hinein immer neue Aufschlüsse in Mittel- und Norddeutschland folgten, fällt in das Jahr 1852. Anfangs betrachtete man aber die über dem gesuchten Steinsalz liegenden, infolge ihres Gehaltes an Bittererde ungenießbaren Salze als lästige Produkte, welche den Namen Abraumsalze erhielten. Erst allmählich lernte man den hohen Wert dieses Vorkommens für Landwirtschaft und Industrie richtig würdigen, und bezeichnet jetzt diese Salze, die seit dem Jahre 1862 regelrecht abgebaut werden, nach dem Vorgange von Paxmann als Edelsalze. Der Absatz für die Landwirtschaft ist im ständigen Wachsen begriffen, aber in gewissem Maße abhängig von dem Verbrauch an Phosphatdünger. Durch den erhöhten Verbrauch der Landwirtschaft sowie durch das Zurückgehen der Kalisalpeterfabrikation infolge der Einführung des rauchlosen Pulvers erscheint der Anteil, den die chemische Industrie von den geförderten Kalisalzen beansprucht und der früher 80 Proz. der Gesamtförderung betrug, jetzt geringer. Im Jahre 1897 betrug er nur noch 22 Proz.

## Rubidium, Rb.

Atomgewicht Rb = 84,75. Molekulargewicht Rb = 84,75. Spezifisches Gewicht 1,522 bei 15°. Schmelzpunkt 38,5°. In den meisten Salzen einwertig.

Das Rubidium findet sich weit verbreitet, aber meist nur in sehr geringen Mengen als Begleiter des Kaliums. Als Ausgangsmaterial für die Darstellung von Rubidiumverbindungen dient der Carnallit. Der natürliche Carnallit enthält nach Feit und Kubierschky etwa 0,025 Prozent Rubidium, so daß also bei einer Förderung von 1 500 000 Tonnen Kalisalz jährlich über 300 000 kg Rubidium aus den Kalischächten herausgeholt werden, welche größtenteils mit den Düngesalzen auf den Acker gelangen. Aber bei der technischen Verarbeitung des Carnallits auf Chlorkalium werden aus den Mutterlaugen künstliche Carnallite erhalten, in denen sich das Rubidium so erheblich anreichert, daß sie direkt auf Rubidiummalaun verarbeitet werden können. Auch einige Lepidolithe und Leucite enthalten nicht unbedeutend Rubidium (rund  $\frac{1}{2}$  Prozent), welches bei der Verarbeitung des Lepidoliths auf Lithium als Nebenprodukt gewonnen werden kann. Verschiedene Pflanzen, z. B. die Zuckerrübe, der Tabak, Thee, Kaffee nehmen das Rubidium mit Vorliebe auf, so daß man bei der Verarbeitung von Pflanzenaschen im Großen häufig nennenswerten Mengen von Rubidiumsalsen begegnet.

Vor-  
kommen.

Zur Darstellung von metallischem Rubidium erhitzt man Rubidiumhydroxyd mit Magnesium:

Darstellung.



20 g frisch geschmolzenes Ätزرubidium werden mit 10 g feinkörniger Magnesiumfeile rasch zu grobem Pulver zerrieben, ohne Verzug in ein im Wasserstoffstrome ausgeglühtes Eisenrohr gefüllt und im trockenen Wasserstoffstrome in einem Verbrennungsofen erhitzt. Das offene Ende des Eisenrohres ist abwärts gebogen und taucht in flüssiges Paraffin, unter welchem das überdestillierende Rubidium (14 g) sich in glänzenden, großen Tropfen wie Quecksilber ansammelt (Erdmann und Köthner).

Rubidium ist ein silberweißes Metall von hohem Glanze, welches aber nur unter ganz indifferenten Flüssigkeiten, wie *Paraffinum liquidum*, oder unter reinem, absolut trockenem Petroleumäther aufbewahrt werden kann, da es an der Luft und ebenso bei Anwesenheit der geringsten Spur von Feuchtigkeit sich sofort noch viel energischer als das Kalium zersetzt. Bei Bluttemperatur bereits schmelzend, ist das Rubidium bei Zimmertemperatur und selbst noch bei Winterkälte wachweich und läßt sich unter einer schützenden Flüssigkeit leicht schneiden; nimmt man aber ein Stückchen des Metalles aus der Flüssigkeit heraus, so entflammt es bereits, sobald man es durch kräftigen Druck zwischen Filtrirpapier von der anhaftenden Flüssigkeitsschicht befreit.

Eigen-  
schaften.

Rubidium-  
dioxyd.

Auch im ganz trockenen Sauerstoffgase entzündet sich das Rubidium ohne äussere Wärmezufuhr spontan unter Bildung von Rubidiumdioxyd,  $\text{RbO}_2 = 116,51$ , welches 72,75 Proz. Rubidium und 27,25 Proz. Sauerstoff enthält. Das Rubidiumdioxyd krystallisirt in dunkelbraunen Platten, ist also noch erheblich dunkler gefärbt, als das Kaliumdioxyd; in der Hitze färbt es sich noch dunkler und schmilzt gegen  $500^\circ$  zu einem schwarzen Öl. Mit Wasser liefert es unter Sauerstoffentwicklung Rubidiumhydroxyd und Wasserstoffsuperoxyd <sup>1)</sup>; Wasserstoffgas wirkt in der Wärme nach der Gleichung:



merkwürdigerweise ebenfalls unter Sauerstoffentwicklung ein.

Rubidium-  
hydroxyd.

Das Rubidiumhydroxyd,  $\text{RbOH} = 101,63$ , ist eine noch stärkere Base als das Kaliumhydroxyd; man stellt es aus Rubidiumsulfat mit Baryumhydroxyd her:



Auch das Karbonat besitzt noch sehr ätzende Eigenschaften und ist zerfliesslich; das luftbeständige Dikarbonat krystallisirt gut.

Rubidium-  
salze.

Die Rubidiumsalze sind den entsprechenden Kaliumsalzen isomorph, unterscheiden sich aber von ihnen durch erheblich höheres specifisches Gewicht und, soweit die einfachen Salze in Betracht kommen, auch meist durch bedeutend grössere Löslichkeit in Wasser. So ist z. B. das Rubidiumsulfat  $\text{RbSO}_4$ , welches durch Umsetzung von Rubidumeisenalaun  $\text{RbFe(SO}_4)_2 + 12 \text{H}_2\text{O}$  mit Kalkmilch, Ausfällen des gelösten Ätzkalks mit etwas Rubidiumkarbonat und Neutralisiren des Filtrates mit Schwefelsäure erhalten wird, nicht nur in festem Zustande auffallend viel schwerer als Kaliumsulfat, sondern auch seine gesättigte Lösung zeigt ein viel höheres specifisches Gewicht (1,30 gegen 1,08 bei  $10^\circ$ ). Die stärker basische Natur des Rubidiumhydroxyds macht sich ferner durch eine viel grössere Beständigkeit der sauren Salze bemerklich: so geht das Rubidiumdisulfat  $\text{RbHSO}_4$  beim Erhitzen zwar leicht in Rubidiumpyrosulfat  $\text{Rb}_2\text{S}_2\text{O}_7$  über, aber erst bei sehr hohem und anhaltendem Erhitzen entweicht Schwefeltrioxyd nach der Gleichung:

Rubidium-  
sulfat.Rubidium-  
disulfat,  
-pyrosulfat.Rubidium-  
chlorid.

Die Halogenverbindungen des Rubidiums sind durch grosse Flüchtigkeit in der Hitze ausgezeichnet; sie zeigen folgende specifische Gewichte und Schmelzpunkte:

---

<sup>1)</sup> Als Zwischenprodukt scheint dabei ein höheres Wasserstoffsuperoxyd von der empirischen Zusammensetzung  $\text{HO}_2$  aufzutreten, was sich bei der Titration der frisch bereiteten Lösung durch die relativ grosse Menge des entwickelten Sauerstoffgases kundgiebt.

	Specificches Gewicht	Schmelzpunkt
Rb Cl . . . . .	2,20	710°
Rb Br . . . . .	2,78	688°
Rb J . . . . .	3,45 <sup>1)</sup>	641½° <sup>1)</sup>

Von dem Chlorid lösen sich 83 g in 100 g Wasser von 7°, von dem Bromid 105 g bei 16°, von dem Jodid 140 g bei 15°. Die Löslichkeit des Jodrubidiums wächst mit der Temperatur stärker als diejenige des Jodkaliums.

Bromrubidium Rb Br und Jodrubidium Rb J werden technisch dargestellt und finden als Arzneimitteln Verwendung. Diese Verbindungen vermögen noch mehrere Atome Halogen zu addiren. Besonders ausgeprägt ist diese Fähigkeit beim Jodrubidium: leitet man z. B. in eine mäßig konzentrierte (2:5), kalte Lösung des Salzes Chlorgas bis zur Sättigung ein, so wird es unter starker Erwärmung aufgenommen und beim Wiedererkalten krystallisiert Jodrubidiumtetrachlorid Rb J Cl<sub>4</sub> in dunkel goldgelben, monoklinen Tafeln, die in Wasser ziemlich leicht, aber in Salzsäure schwer löslich sind. Mit Brom vereinigt sich das Rubidiumjodid zu einem Dibromid Rb J Br<sub>2</sub>.

Bromrubidium und Jodrubidium.

Jodrubidiumtetrachlorid, -dibromid.

Das Rubidium scheint somit nicht nur gegen Sauerstoff, sondern auch gegen Halogene mehrwertig aufzutreten, und zwar könnte man es in seinen verschiedenen Halogenverbindungen als dreiwertig und als fünfwertig auffassen. Indessen ist es üblicher, derartige Verbindungen mit nicht genau bekannter Konstitution als Doppelsalze zu bezeichnen, indem man es im Unklaren läßt, durch welche Kräfte die beiden Teile, welche man in dem Molekül des „Doppelsalzes“ annimmt, zusammengehalten werden. So hat es z. B. vom mnemotechnischen Standpunkte aus eine gewisse Berechtigung, in dem Jodrubidiumtetrachlorid, welches beim Erhitzen in Chlornrubidium und Jodtrichlorid zerfällt:

Theorie der Doppelsalze.



diese beiden Spaltungsprodukte bereits präexistierend anzunehmen. In diesem Sinne kann man das Jodrubidiumtetrachlorid als eine Doppelverbindung von Chlornrubidium mit Jodtrichlorid bezeichnen, darf aber dabei nicht vergessen, daß damit im Grunde über die Bindungsweise der Atome in dem Molekül Rb J Cl<sub>4</sub> gar nichts ausgesagt ist. Für die Konstitution dieses Moleküls sind aber die Eigenschaften des Rubidiumatoms maßgebend, denn ersetzen wir dieses durch das ihm sonst so ähnliche Kaliumatom, so wird nicht der gleiche Effekt erzielt; die den Doppelsalzen des Rubidiums entsprechenden Kaliumverbindungen sind, wenn überhaupt existenzfähig, sehr viel leichter löslich und zersetzlich. Dies zeigt sich deutlich bei den Doppelsalzen mit Magnesium (Carnallite, Phosphate), mit dreiwertigem Eisen (Eisenalaune) und vierwertigem Blei, aber auch bei den gewöhnlichen Alaunen und bei den Platindoppelsalzen.

Rubidiumperchlorat Rb Cl O<sub>4</sub> ist in kaltem Wasser fast noch einmal so schwer löslich, als das entsprechende Kaliumsalz; es macht also eine Ausnahme von der Regel, nach der die einfachen Salze des Rubidiums löslicher sein sollen, als die entsprechenden Kaliumver-

Rubidiumperchlorat.

<sup>1)</sup> Diese Konstanten sind an sorgfältig gereinigten Präparaten eigener Darstellung bestimmt worden.

Rubidium-  
borfluorid  
u. -silicium-  
fluorid.

bindungen, und schließt sich vielmehr den Doppelsalzen an, welche beim Rubidium ganz allgemein weit schwerer löslich und viel beständiger sind, als beim Kalium. Von solchen Doppelsalzen sind hier als charakteristisch noch zu nennen das Rubidiumborfluorid  $\text{RbBF}_4$  (löslich in 100 Teilen siedenden Wassers), und Rubidiumsiliciumfluorid  $\text{Rb}_2\text{SiF}_6$ .

## Cäsium.

Cäsium.

Ein sehr seltenes Element ist das Cäsium, welches als wesentlicher Bestandteil nur in den beiden Mineralien Castor und Pollux gefunden worden ist (Cäsiumaluminiumsilikate), außerdem als Begleiter des Rubidiums hier und da in sehr kleiner Menge auftritt, z. B. in den Dürkheimer und den Nauheimer Mutterlaugensalzen. Man isoliert es durch Fällung mit Antimonchlorür als schwer lösliches Doppelsalz, denn es neigt zur Bildung von Doppelverbindungen in noch viel höherem Grade, als das Rubidium. Das Cäsiummetall,  $\text{Cs} = 131,89$ , ist zuerst durch Elektrolyse von geschmolzenem Cyancäsium  $\text{CsCN}$  dargestellt worden. Viel bequemer gewinnt man es durch Destillation von Cäsiumhydroxyd mit Magnesiumfeile im Wasserstoffstrom (Erdmann und Menke). Das Cäsium schmilzt schon bei  $26,5^\circ$  und siedet auch niedriger, als das Rubidium. Menke giebt die Dichte des Cäsiums zu 2,4 an; Eckardt und Graefe fanden dagegen das spezifische Gewicht des festen Metalls bei  $26^\circ$  zu 1,886, das des flüssigen bei  $27^\circ$  zu 1,836. Von Verbindungen, die in ihrer Zusammensetzung von denjenigen des Kaliums und des Rubidiums abweichen, sei das Pentajodid  $\text{CsJ}_5$  und das Bromojodid  $\text{CsBr}_3\text{J}_2$  erwähnt. Im übrigen bildet das Cäsium Verbindungen, welche sich von den isomorphen Rubidiumverbindungen wesentlich nur durch ihr außerordentlich hohes spezifisches Gewicht unterscheiden, soweit sie einfache Salze sind, noch leichter, und, soweit sie Doppelsalze sind, noch schwerer löslich sind als die entsprechenden Rubidiumverbindungen. Das aus Chlorcäsiumlösung durch den Strom bei Gegenwart von Quecksilber erhaltene Cäsiumamalgam oxydirt sich an der Luft viel rascher als das Rubidiumamalgam, zersetzt das Wasser sehr leicht und verhält sich gegen Kalium- und selbst gegen Rubidiumamalgam elektropositiv; das Cäsium ist daher das elektropositivste aller Metalle.

Geschicht-  
liches.

Das Cäsium wurde im Jahre 1860 von Bunsen und Kirchhoff im Laufe ihrer spektralanalytischen Untersuchungen entdeckt; das Metall im freien Zustande darzustellen, gelang erst Setterberg 1881.

## Ammonium und ähnliche zusammengesetzte Radikale.

Ammonium.

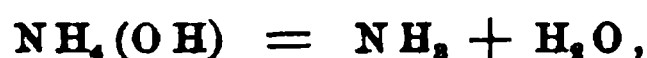
Auf Seite 198 wurde bereits bemerkt, daß sich das Ammonium  $-\text{NH}_4$  genau so wie ein dem Rubidium außerordentlich ähnliches Alkalimetall verhält. Metalle sind die einfachsten Körper, die wir kennen; ihre Moleküle bestehen nur aus einem einzigen Atom (S. 39, 70 und 73), daher kann eine aus mehreren Atomen bestehende Gruppe, wie  $-\text{NH}_4$ , nie in Wirklichkeit ein Metall sein. Ein wesentlicher Teil der metallischen Eigenschaften ist aber offenbar lediglich von dem Vorhandensein freier Valenzen abhängig, denn selbst nichtmetallischen Elementen verleiht der *status nascendi*, in welchem sie in Form einfacher Moleküle mit freien Valenzen auftreten, metallische Eigenschaften,



welche unter Umständen festgehalten werden können, wenn man sie mit einem geeigneten Metalle legirt (S. 111). Ganz ähnlich verhält es sich mit den metallischen Eigenschaften des Ammoniums  $\text{-NH}_4$ , sie sind lediglich der freien Valenz des Ammoniums zuzuschreiben, welche es in den Stand setzt, nach Art einwertiger Alkalimetalle sich mit Halogenen und andern Säureresten zu Salzen zu vereinigen. In wässerigen Lösungen von Ammoniumsalzen befinden sich solche Ammoniumreste  $\text{-NH}_4$ , wenn auch vielleicht nur in relativ geringer Anzahl, in freiem Zustande; durch elektrischen Druck oder durch den Lösungsdruck von Natriumamalgam kann man sie in Quecksilber hineindrücken (vergl. das Schlusskapitel über die Theorie der Lösungen) und erhält so ein Ammoniumamalgam, welches freilich nur geringe Beständigkeit besitzt.

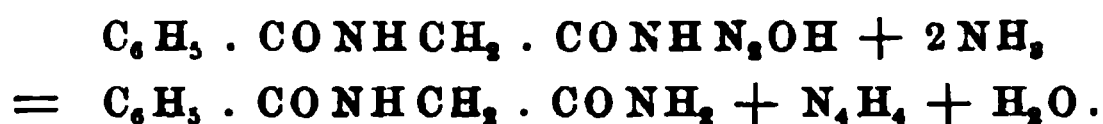
Die Verbindungen des Ammoniums schliessen sich nach ihren kry- Ammoniumverbindungen.  
stallographischen Eigenschaften, ihrer Löslichkeit, ihrem chemischen Verhalten so eng an diejenigen des Rubidiums an, daß im folgenden wesentlich nur die Unterschiede beider Reihen hervorgehoben werden sollen. Über die Bildung der Ammoniumverbindungen beim Verwittern der Gesteine und bei Gewitterentladungen, sowie über ihr Vorkommen im Carnallit und ihre Darstellung vergleiche S. 194 bis 206.

Das Ammoniumhydroxyd unterscheidet sich von dem Rubidium- Ammoniumhydroxyd.  
hydroxyd durch seine Fähigkeit, Wasser abzuspalten:



es ist ganz unbeständig (S. 198). Ersetzt man aber die Wasserstoffatome des Ammoniums sämtlich durch Methyl, Äthyl oder andere organische Reste, so gelangt man zu den Ammoniumbasen, deren Hydroxyde Ammoniumbasen.  
beständig, stark ätzend und dem Rubidiumhydroxyd außerordentlich ähnlich sind.

Stickstoffammonium  $\text{N}_4\text{H}_4$  oder  $\text{NH}_4\text{-N}_3$  wird erhalten durch Stickstoffammonium.  
Sättigen einer alkoholischen Lösung von Diazohippuramid mit  $\text{NH}_3$  (Curtius und Rissom):



Man überläßt die Flüssigkeit eine Zeit lang sich selbst, kocht dann am Rückflusskühler, bis kein  $\text{NH}_3$  mehr entweicht, und gewinnt beim Erkalten einen Teil direkt; den Rest aus dem alkoholischen Filtrat durch Füllen mit Äther. Aus alkoholischer Lösung krystallisirt es in derben farblosen Blättern, die dem Salmiak im Aussehen täuschend ähnlich sind. Es ist explosiv und dient als Ausgangsmaterial für die Darstellung der Metallnitride und der Stickwasserstoffsäure (S. 191).

Das recht unbeständige Ammoniumnitrit  $\text{NH}_4\text{NO}_2$  (S. 144) erhält man Ammoniumnitrit.  
durch Einwirkung von Silbernitrit auf Salmiaklösung, oder durch Zerlegung von Bleinitrit mit Ammoniumsulfat und Verdunsten des Filtrates im Vakuum bei niedriger Temperatur als zerfließliche Krystallmasse; auch aus Luft mit Ammoniakgas unter der Einwirkung von Platinasbest entstehen dicke Nebel von Ammoniumnitrit.



Ammoniumnitrat.

Das Ammoniumnitrat (salpetersaures Ammonium, *Nitrum flammans*)  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  wird durch Neutralisieren wässerigen Ammoniaks mit Salpetersäure dargestellt und bildet groÙe, farblose, sechsseitige Säulen. Es ist in Wasser unter starker Temperaturerniedrigung außerordentlich leicht löslich (Kälteerzeugung), schmilzt beim Erhitzen und zerfällt dann in Wasser und Stickoxydul.

Anwendung in der Brisanztechnik.

Eine besondere Wichtigkeit hat neuerdings das Ammoniumnitrat für die Brisanztechnik erlangt. Es ist viel beständiger, als die eben genannten Stickstoffverbindungen des Ammoniums und entwickelt doch bei der Zersetzung eine beträchtliche Menge von Gasen. Für sich ist es nur äußerst schwierig zur Explosion zu bringen, gewährt daher in der Sprengtechnik eine groÙe Sicherheit. In Mischung mit Kohle oder mit organischen Substanzen brennt es beim Anzünden ruhig ab; es bedarf einer besonders energischen Knallquecksilberexplosionswelle, um derartige Mischungen zum Verpuffen zu bringen, aber dann explodieren sie mit sehr kräftiger Wirkung, an der sich das Ammoniumnitrat auch in seiner Eigenschaft als Oxydationsmittel beteiligt. Das Ammoniumnitrat hat infolge dessen in letzterer Zeit das Kaliumnitrat in der Brisanztechnik mehr und mehr verdrängt, wobei auch der Umstand maßgebend war, daß die Ammoniumnitratmischungen bei der Verpuffung keine Asche hinterlassen und daher im Gegensatz zu dem alten Schießpulver nur eine schwache Rauchentwicklung verursachen.

Rauchschwaches Pulver.

Schwefelammonium.

Schwefelammonium  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  stellt farblose, nadelförmige Krystalle von alkalischer Reaktion dar, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur sich zersetzen, indem sie einen Teil ihres Ammoniaks verlieren.

In Lösung erhält man Schwefelammonium, wenn man wässeriges Ammoniak in zwei gleiche Teile teilt, den einen mit Schwefelwasserstoffgas sättigt und dann den andern hinzufügt. In Krystallen erhält man die Verbindung, wenn man 1 Liter Schwefelwasserstoffgas mit etwas mehr wie 2 Litern Ammoniakgas bei sehr niedriger Temperatur ( $-18^\circ$ ) vermischt.

Ammoniumsulfhydrat.

Ammoniumhydrosulfid (Ammoniumsulfhydrat)  $\text{NH}_4\text{SH}$  bildet farblose, sehr flüchtige, durchdringend nach Schwefelwasserstoff und Ammoniak riechende, an der Luft sich rasch gelb färbende Krystalle, in Wasser sehr leicht löslich. Die Lösung ist anfangs farblos, färbt sich aber an der Luft ebenfalls rasch gelb. Sehr starke Sulfobase.

Man erhält Ammoniumhydrosulfid in Krystallen durch Vereinigung gleicher Volume Ammoniak- und Schwefelwasserstoffgas bei starker Abkühlung, oder wenn man durch eine Lösung von Ammoniak in wasserfreiem Alkohol trockenes Schwefelwasserstoffgas leitet. In Lösung erhält man diese Verbindung, wenn man wässeriges Ammoniak mit Schwefelwasserstoffgas sättigt. Die so erhaltene Lösung ist es, die unter dem Namen Schwefelammonium in der analytischen Chemie eine häufige Anwendung findet, und zur Erkennung und Scheidung der Metalle benutzt wird.

Digerirt man elektronegative unlösliche Sulfide (Schwefelmetalle) mit Ammoniumhydrosulfid (Schwefelammonium der Laboratorien), so bilden sich lösliche Sulfosalze.

Das Ammoniumsulfat (schwefelsaures Ammonium)  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  Ammoniumsulfat. ist isomer dem Rubidiumsulfat, von dem es sich durch seine Zersetzlichkeit beim Erhitzen unterscheidet. Es ist dasjenige Ammoniumsalz, welches als hauptsächliches Ausgangsmaterial für die technische Darstellung der Ammoniumverbindungen dient; seit die Kokereien (S. 195 und 391) große Mengen von rohem Ammoniumsulfat liefern, konkurriert es als Düngesalz mit dem Chilisalpeter. Für diesen Zweck ist das Salz auf Abwesenheit von Rhodan zu prüfen (vergl. bei Eisen), da die Rhodansalze auf Pflanzen giftig wirken. Das spezifische Gewicht der Ammoniumsulfatlösungen ergibt sich aus untenstehender Tabelle.

Ammoniumpersulfat  $\text{NH}_4\text{SO}_4$  (S. 254) ist monoklin, also Ammoniumpersulfat. nicht isomorph mit dem triklinen Kaliumpersulfat, wohl aber mit den ebenfalls monoklinen Persulfaten des Rubidiums und des Cäsiums (Marshall).

Chlorammonium (Salmiak)  $\text{NH}_4\text{Cl}$  stellt entweder ein weißes Chlorammonium. Krystallpulver oder, durch Sublimation erhalten, runde, durchscheinende, zähe weiße Kuchen von faserig krystallinischem Gefüge dar. Es krystallisiert in Oktaëdern, die gewöhnlich faserig aneinandergereiht sind, wodurch das faserige Gefüge und die schwere Pulverisierbarkeit der Salmiakkekuchen bedingt ist.

Der Salmiak schmeckt scharf und ist in Wasser weniger leicht löslich als Ammoniumsulfat. Beim Erhitzen verflüchtigt er sich vollständig, ohne zu schmelzen, und kann daher durch Sublimation gereinigt werden; stark erhitzt, zerfällt sein Dampf in Salzsäure- und Ammoniakdampf, welche sich aber beim Sinken der Temperatur wieder zu Chlorammonium verbinden (Dissociation). Auch beim Kochen seiner Lösungen entweicht etwas Ammoniak; dabei nimmt die Lösung saure Reaktion an.

*Specificisches Gewicht der Lösungen von Ammoniumsulfat und von Chlorammonium bei 15°.*

Prozente	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$\text{NH}_4\text{Cl}$	Prozente	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$\text{NH}_4\text{Cl}$
5	1,0287	1,01580	30	1,1724	In diesen Prozentgehalten nicht mehr löslich
10	1,0575	1,03081	35	1,2004	
15	1,0862	1,04524	40	1,2284	
20	1,1149	1,05929	45	1,2583	
25	1,1439	1,07304	50	1,2890	

Bake hat 1894 behauptet, daß absolut trockenes Salzsäuregas sich mit absolut trockenem Ammoniakgas nicht verbinde; dies ist nach Gutmann (1898) zum mindesten sehr fraglich. Die Dampfdichte des Salmiaks fand Gutmann zu 13,6 bis 16,4. — Da die Salzsäuremoleküle sich langsamer bewegen, als die Ammoniakmoleküle, so läßt sich die Dissociation von

Salmiak mittels Diffusion durch einen Asbestpfropfen nachweisen (Fig. 237). Man leitet bei c Luft durch den Apparat, erhitzt den Salmiak in dem weiten

#### *Dissociation des Salmiaks.*

Glasrohre und konstatirt die Blaufärbung roten Lackmuspapieres bei  $a'$ , die Rotfärbung blauen Lackmuspapieres bei  $b'$ .

Ammo-  
niumphos-  
phat.

Diammoniumphosphat  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  bildet groÙe, klare, monokline Krystalle, in Wasser leicht löslich und in der Hitze sich in Ammoniak und zurückbleibende Orthophosphorsäure zersetzend. Setzt man zu einer Lösung des Salzes noch so viel Phosphorsäure, als es bereits enthält, so krystallisirt das Monoammoniumorthophosphat  $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ .

Ammo-  
niumkarbo-  
nat.

Ammoniumkarbonat  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  bildet eine seidenglänzende, stark ammoniakalisch riechende Krystallmasse, sehr leicht löslich in Wasser, schwierig in Alkohol. Zersetzt sich an der Luft außerordentlich rasch unter reichlicher Ammoniakentwicklung; dabei verlieren die Krystalle ihren Glanz und werden zugleich feucht, wobei sie in Ammoniumseshquikarbonat übergehen. Beim gelinden Erhitzen in einem verschlossenen GefäÙe schmelzen die Krystalle und liefern endlich ein Sublimat.

Ammo-  
niumsesqui-  
karbonat.

Ammoniumseshquikarbonat  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + 2\text{H}\text{NH}_4\text{CO}_3$  bildet eine weiÙe, durchscheinende, an der Luft leicht verwitternde und undurchsichtig werdende, nach Ammoniak riechende Krystallmasse, schon bei gelinder Wärme sich vollständig und unzersetzt verflüchtigend. Die bei  $15^\circ$  gesättigte wässerige Lösung zeigt ein spezifisches Gewicht von 1,414 und enthält 44,90 Proz. Ammoniumseshquikarbonat. In nachfolgender Tabelle bedeutet  $\delta$  die Abnahme oder Zunahme des spezifischen Gewichts für je einen Grad.

Ammoniumseshquikarbonat ist das kohlen-saure Ammoniak des Handels und der Pharmacie (*Ammonium carbonicum*), und wurde früher durch trockene Destillation von stickstoffhaltigen Tierstoffen: Horn, Klauen, Hufen, Leder-

abfällen, gewonnen. Das so gewonnene, durch brenzliche Öle verunreinigte Salz führte in der Pharmacie die Namen *Sal cornu cervi volatile*, Hirschhornsalz, oder *Ammonium carbonicum pyro-oleosum*. Sal cornu cervi volatile.

Specifisches Gewicht der Lösungen von gewöhnlichem Ammoniumkarbonat bei 15°.

Specifisches Gewicht	Prozentgehalt	$\delta$	Specifisches Gewicht	Prozentgehalt	$\delta$
1,010	3,18	0,0002	1,080	23,78	0,0006
1,020	6,04	0,0003	1,090	26,82	0,0007
1,030	8,93	0,0004	1,100	29,93	0,0007
1,040	11,86	0,0004	1,110	33,45	0,0007
1,050	14,83	0,0005	1,120	36,88	0,0007
1,060	17,70	0,0005	1,130	40,34	0,0007
1,070	20,70	0,0005	1,140	44,29	0,0007

Ammoniumdikarbonat (doppeltkohlensaures Ammonium)  $\text{HNH}_4\text{CO}_3$  krystallisirt in grossen, farblosen und fast geruchlosen rhombischen Prismen und bildet sich beim Einleiten von Kohlendioxyd im Überschuss in Ammoniak. Ammoniumdikarbonat.

Das Phosphoniumhydroxyd  $\text{PH}_4\cdot\text{OH}$  (S. 342) steht zu dem Phosphorwasserstoff  $\text{PH}_3$  in demselben Verhältnis, wie das Ammoniumhydroxyd zum Ammoniak, hat aber weit schwächer basische Eigenschaften. Phosphonium.

Am beständigsten ist von den Phosphoniumsalzen das Jodphosphonium  $\text{PH}_4\text{J}$  (S. 331 und 354); es bildet farblose, durchsichtige, diamantglänzende, quadratische Krystalle, leicht sublimirbar, siedet bei etwa 80° und zersetzt sich mit Wasser in Phosphorwasserstoff und Jodwasserstoff, mit Alkalien in Jodalkalien und Phosphorwasserstoff (vergl. S. 341). Jodphosphonium.

Viel zersetzlicher ist das Bromphosphonium  $\text{PH}_4\text{Br}$  (Siedepunkt etwa + 30°) und das Chlorphosphonium  $\text{PH}_4\text{Cl}$  (Siedepunkt etwa — 30°). Alle diese Halogenverbindungen sind bei niedriger Temperatur fest, bei höherer gasförmig, sublimiren sehr leicht und bilden sich durch direkte Vereinigung von Phosphorwasserstoff und Halogenwasserstoff.

Die Salze des Hydroxylamins entstehen aus der Base durch direkte Addition von Säuren ohne Wasseraustritt, sind meist leicht löslich in Wasser, teilweise auch in Alkohol. Seine Salze mit starken Säuren reagiren sauer, weil das Hydroxylamin als eine schwache Base diese Säuren nicht vollständig zu neutralisiren im stande ist. Salze des Hydroxylamins.

Salzsaures Hydroxylamin  $\text{NH}_3\text{O}, \text{HCl}$  krystallisirt aus Wasser in Blättern, aus Alkohol in spiefsigen (monoklinen) Krystallen, ist löslich in Wasser und selbst in absolutem Alkohol (Trennung von Salmiak), schmilzt bei 151° und zersetzt sich, stärker erhitzt, in Stickstoff, Salzsäure, Salmiak und Wasser.

Schwefelsaures Hydroxylamin  $(\text{NH}_3\text{O})_2, \text{H}_2\text{SO}_4$  krystallisirt in grossen monoklinen Prismen und ist in Wasser leicht löslich, in Alkohol unlöslich.

Hydroxyl-  
amin-  
phosphat.

Zur Darstellung des Hydroxylaminphosphats  $(\text{NH}_2\text{O})_2\text{PO}_4$  werden 500 g tertiäres Natriumphosphat (S. 511) in 1000 ccm Wasser gelöst und eine heisse Lösung von 273 g salzsaurem Hydroxylamin in 600 ccm Wasser hinzugegeben. Beim Erkalten scheiden sich 200 g tertiäres Hydroxylaminphosphat ab, eine weitere Menge gewinnt man durch Eindampfen der Mutterlaugen. Das Salz dient zur Darstellung des freien Hydroxylamins (S. 207).

## Natrium.

*Synonyma:* Sodium (franz. und engl.); Натрий (natri, russ.).

Zeichen Na. Atomgewicht  $\text{Na} = 22,88$ . Molekulargewicht (aus der Schmelzpunktserniedrigung berechnet)  $\text{Na} = 22,88$ . Spezifisches Gewicht (Wasser = 1) 0,974. Schmelzpunkt  $96^\circ$ . In seinen Salzen meist einwertig.

Vorkom-  
men

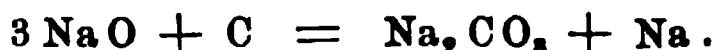
In den Gesteinen finden sich die Verbindungen des Natriums in fast ebenso reichlicher Menge als diejenigen des Kaliums (S. 52); das Natrium ersetzt das Kalium in vielen Silikaten (z. B. im Feldspat). Während aber bei der Verwitterung der Gesteine die Kalisalze mit grosser Begierde von den Pflanzen aufgenommen werden, geht das Natrium, grösstenteils an Chlor gebunden, durch die Flusläufe dem Ocean zu, der sich im Laufe der Jahrtausende mehr und mehr mit Chlornatrium angereichert hat. Während die Aschen der Landpflanzen reich an Kaliumsalzen sind, wiegen daher in der Asche der See- und Strandpflanzen in der Regel die Natriumsalze bedeutend vor. Im Tierreiche ist das Natrium im allgemeinen ebenfalls in reichlicherer Menge vorhanden. Im Blute selbst findet eine Verteilung der Kalium- und Natriumsalze in der Art statt, dass in den Blutzellen die ersteren, im Blutserum die letzteren vorwiegen.

Bildung.

Metallisches Natrium bildet sich bei der Reduktion von Ätznatron  $\text{NaOH}$ , Natriumkarbonat  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  oder Natriumhyperoxyd  $\text{NaO}$  mit Kohle, Eisencarbid  $\text{FeC}_2$ , Magnesium oder Aluminium.

Darstellung  
im Kleinen.

Die Einwirkung des Magnesiums auf Natriumhydroxyd ist zu heftig, um als Vorlesungsversuch zu dienen; dagegen lässt sich durch Erhitzen von Natriumhyperoxyd mit frisch geglühter und gepulverter Holzkohle sehr leicht die Bildung von Natriummetall demonstrieren:



Darstellung  
im Grossen.

Die Reduktionsverfahren mit Kohle oder Eisencarbid sind für die technische Darstellung des Natriummetalles verlassen. Man elektrolysiert vielmehr geschmolzenes Ätznatron oder Chlornatrium (S. 270), dessen Schmelztemperatur durch Zugabe beträchtlicher Mengen fremder Salze (5 kg Chlorkalium und 5 kg Chlorstrontium auf 4 kg Chlornatrium) erniedrigt wird, um die Bildung von Subchlorür zu vermeiden.

Eigen-  
schaften.

Das Natrium ist, wie das Kalium, silberglänzend und bei gewöhnlicher Temperatur wachweich, hat aber ein höheres spezifisches Gewicht, einen höheren Schmelzpunkt ( $96^\circ$ ) und Siedepunkt ( $742^\circ$ ), und entzündet sich auf Wasser geworfen nicht. Es fährt dabei auf dem

Wasser herum, indem es mit Heftigkeit Wasserstoff entwickelt, und löst sich endlich als Natriumhydroxyd auf, welches dem Wasser stark alkalische Reaktion erteilt. Man kann übrigens die Entzündung des Natriums bewirken, wenn man auf die Oberfläche des Wassers einen Bogen Filtrirpapier und auf dieses das Natrium legt; bei dieser Versuchsanordnung entzündet sich der entweichende Wasserstoff, dessen Flamme durch das infolge der dabei erzeugten Hitze verdampfende Natrium gelb gefärbt erscheint.

Die Verbindungen der Metalle mit einander tragen zum grossen Teil einen wesentlich andern Charakter, als die Verbindungen der Metalle mit Metalloiden oder die Verbindungen der Metalloide unter einander. Während in den beiden letzteren Fällen die Vereinigung stets von einer ausgeprägten chemischen Aktion, meist auch von starker Wärmeentwicklung, Lichtentwicklung oder sonstiger Energieäufserung begleitet ist, immer nur nach ganz festen Gewichtsverhältnissen erfolgt und zu chemischen Verbindungen führt, deren Eigenschaften von den Ausgangsmaterialien durchaus verschieden sind, lassen sich die Metalle grösstenteils in beliebigen Gewichtsverhältnissen zusammenschmelzen, ohne dass in den meisten Fällen eine chemische Reaktion oder auch nur eine erhebliche Wärmeentwicklung dabei stattfindet. Die entstehenden Produkte tragen meist nicht die scharfen Merkmale chemischer Verbindungen (S. 59), sondern weichen in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften nur unbedeutend von den Ausgangsmaterialien ab: sie besitzen durchweg ein metallisches Aussehen, eine Farbe, deren Nuance zwischen den Farben der angewandten Metalle liegt, und einen niedrigeren Schmelzpunkt als die reinen Metalle. Man bezeichnet solche Produkte als Metalllegierungen; sie sollen direkt im Anschluss an die reinen Metalle behandelt werden.

Schmilzt man Natrium mit Kalium zusammen, so bilden sich gleichförmige Mischungen vom Aussehen des Quecksilbers, welche bei gewöhnlicher Temperatur flüssig bleiben, wenn sie auf 1 g Natrium 2 bis 10 g Kalium enthalten; nach Joannis ist in diesen Legierungen eine krystallisierbare Verbindung  $\text{NaK}$ , vorhanden. Legierungen, welche nur wenig Kalium enthalten, sind dagegen spröde und fest; daher ist auch das elektrolytisch gewonnene technische Natriummetall härter als reines Natrium.

Natrium kommt in evakuirten Blechbüchsen oder in Stangen von  $2\frac{1}{2}$  cm Dicke und 30 cm Länge in den Handel, welche mit geschmolzenem Paraffin überzogen oder unter Erdöl versandt werden. Es findet wesentlich nach drei Richtungen Verwendung: 1. bei der Goldgewinnung (Darstellung von technischem Cyankalium, Goldextraktion mit Natriumamalgam); 2. zur Darstellung des Natriumhyperoxyds (für Bleichereizwecke); 3. zur organischen Synthese (z. B. Darstellung von Acetessigester und Antipyrin).

Legi-  
rungen.Kalium-  
natrium-  
legierung.Versand und  
Verwen-  
dung des  
Natriums.

## Natrium mit Sauerstoff und Wasserstoff.

Natrium-  
superoxyd.

Erhitzt man Natrium in trockenem Sauerstoff- oder in trockenem Luftstrome, so bildet sich ein Natriumoxyd  $\text{NaO}$ , welches gewöhnlich als Natriumsuperoxyd bezeichnet wird, weil es stark oxydirende Eigenschaften besitzt. Dieses Oxyd  $\text{NaO} = 38,76$  wird daher technisch dargestellt, indem man metallisches Natrium in flachen Kästen aus Aluminium bei  $400^\circ$  der Einwirkung sauerstoffarmer Luft aussetzt.

In sauerstoffreicher Luft würde die Verbrennung des Natriums zu heftig vor sich gehen, das Aluminium, welches bei mäßiger Temperatur dem Natriummetall und Natriumoxyd vorzüglich widersteht, würde schmelzen und in Aluminat verwandelt werden. Man schaltet daher in langen Öfen eine große Zahl solcher Kästen, die zweckmäßig auf Rädern laufen, hinter einander und läßt die von Feuchtigkeit und Kohlendioxyd sorgfältig befreite Luft nach dem Gegenstromprincip zuerst über diejenigen Kästen streichen, deren Inhalt bereits nahezu vollständig oxydirt ist.

Natriumsuperoxyd bildet ein hellgelbes, in Wasser unter Aufschäumen und starker Erhitzung sehr leicht lösliches Pulver, welches beim Eintragen in eiskalte verdünnte Mineralsäuren Wasserstoffsuperoxyd liefert (S. 139) und daher in der Bleicherei eine wichtige Verwendung findet (S. 142).

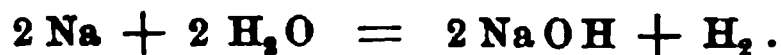
In der analytischen Chemie dient eine Mischung von Natriumsuperoxyd mit seinem halben Gewichte Natriumkarbonat als bequemes Oxydationsmittel für Schmelzprozesse (an Stelle von Salpeter oder Kaliumchlorat). Das Molekulargewicht des Natriumsuperoxyds ist unbekannt und eine Verdoppelung der einfachen Formel  $\text{NaO}$  daher nicht berechtigt. Ein anderes Oxyd des Natriums ist nicht mit Sicherheit bekannt, namentlich gelingt es nicht, ein Oxyd  $\text{Na}_2\text{O}$  herzustellen (Forcrand).

Natrium-  
hydrür.

Wird Natrium im Wasserstoffgasstrome erhitzt, so findet Absorption des Wasserstoffs bei  $300^\circ$  statt und man erhält die Wasserstoffverbindung  $\text{Na}_2\text{H}$  als eine silberweiße Masse von 0,959 Volumgewicht. Bei  $240^\circ$  zerfällt die Verbindung wieder in ihre Elemente.

Natrium-  
hydroxyd.

Das Natriumhydroxyd,  $\text{NaOH} = 39,76$  (*Natrium hydricum*, Natronhydrat, Ätznatron, kaustische Soda, *Soda caustique*), bildet sich beim Eintragen von Natrium in Wasser:



Das Eintragen von Natriummetall in Wasser muß unter ganz besonderen Vorsichtsmaßregeln geschehen, da sonst sehr heftige Explosionen eintreten können. Diese Explosionen sind Knallgasexplosionen, die zum Teil dadurch veranlaßt werden, daß hinzutretende Luft sich mit dem entwickelten Wasserstoffgase mischt und dann das durch die Reaktionswärme glühend gewordene Natriummetall oder Natriumhydroxyd die Zündung bewirkt. Aber auch bei völligem Luftabschluß kann sich infolge der hohen Reaktionstemperatur Knallgas durch Wasserzersetzung bilden (vergl. S. 135). Nach Hantzsch und Sebaldt genügt es, durch Einleiten eines starken Stromes reinen Wasserstoffs das Wasser in stete Bewegung zu versetzen und die Luft dadurch fernzuhalten. Wohlfeiler ist folgendes Verfahren, bei dessen Ausführung man aber nicht versäume, sich durch eine Schutzbrille gegen etwa verspritzendes



glühendes Natrium oder Ätznatron zu schützen. Man stellt eine große Silberschale auf einem Strohkränze in kaltes, fließendes Wasser, bringt 10 ccm Weingeist in die Schale und trägt blankes Natrium ein, bis keine Einwirkung mehr stattfindet. Dann wird unter Bewegung der Schale abwechselnd Wasser und Natrium in kleinen Mengen zugegeben; indem so das Metall immer auf eine konzentrierte kalte Ätznatronlösung einwirkt, verläuft die Reaktion gefahrlos. Hat man genug von der dickflüssigen konzentrierten Lauge erhalten, so entwässert man durch Erhitzen bis zur eben beginnenden Rotglut und gießt das Natriumhydroxyd in Formen aus Silber oder aus blankem Eisen.

Natriumhydroxyd besitzt das spezifische Gewicht 2,13, ist in der Kälte weiß und spröde, bei Rotglut wasserhell und dünnflüssig. Es ist nicht so zerfließlich wie Kaliumhydroxyd und verwandelt sich allmählich an der Luft in Natriumkarbonat, ein ebenfalls nicht zerfließliches Salz. Die wässrige Lösung des Natriumhydroxydes führt den Namen Natronlauge oder *Liquor Natri caustici*. Aus sehr konzentrierter Lösung scheiden sich bei niedriger Temperatur rhombische Prismen von krystallisiertem wasserhaltigem Natriumhydroxyd  $\text{NaOH} + 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  aus, welche bei  $+6^\circ$  schmelzen.

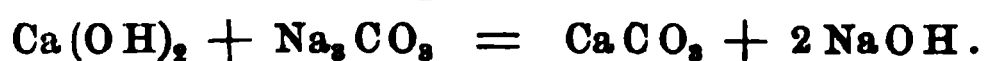
Natron-  
lauge.

Spezifisches Gewicht der Natronlauge bei  $15^\circ$ .

Prozente Na O H	Spezifisches Gewicht	Prozente Na O H	Spezifisches Gewicht
1	1,012	35	1,384
5	1,059	40	1,437
10	1,115	45	1,488
15	1,170	50	1,540
20	1,225	55	1,591
25	1,279	60	1,643
30	1,332		

Das Natriumhydroxyd findet eine sehr vielseitige technische Verwendung, namentlich in der Seifenfabrikation und zur Reinigung des Speisewassers für Dampfkessel, überhaupt zur technischen Wassereinigung. Das Natriumhydroxyd ex metallo, dessen Darstellung wir oben beschrieben haben, ist für diese Zwecke nicht wohlfeil genug und man hat daher begonnen, Natriumhydroxyd aus Kochsalzlösung elektrolytisch in derselben Weise zu gewinnen, wie man das technische Ätzkali darstellt (S. 483). Ob dieses Verfahren sich bewähren wird, kann erst die Zukunft zeigen. Gegenwärtig wird die Hauptmenge des technischen Ätznatrons aus Natriumkarbonatlösung mit gelöschtem Kalk hergestellt oder direkt als Nebenprodukt der Sodafabrikation gewonnen:

Technisches  
Ätznatron.



Das beim Verdampfen der Lauge in eisernen Kesseln hinterbleibende Ätznatron wird glühflüssig in Cylinder aus Eisenblech gegossen, die in verlötetem Zustande zum Versand kommen. Dieses

technische Ätznatron ist meist ganz außerordentlich unrein; die Prüfung geschieht in der bei Kaliumhydroxyd angegebenen Weise.

Sauerstoff-  
reiche Hy-  
droxyde des  
Natriums.

Ein Hydrat des Natriumsuperoxyds von der Formel  $\text{NaO} + 4 \text{H}_2\text{O}$  kann in glänzenden, luftbeständigen Blättchen erhalten werden (Forcrand). Einer noch höheren Oxydationsstufe entspricht die Verbindung  $\text{NaO-OH}$ , in welcher das Natrium dreiwertig erscheint (Tafel).

Volumver-  
hältnisse bei  
der Oxy-  
dation der  
Alkali-  
metalle.

Bei der Vereinigung der Alkalimetalle mit Sauerstoff und Wasserstoff treten höchst merkwürdige Volumveränderungen ein, welche erst durch die Erkenntnis, daß die Metalle auch im festen Zustande aus einatomigen Molekülen bestehen, einigermaßen verständlich werden. Die Metalle besitzen im Gaszustande, wie wir gesehen haben (S. 71), die merkwürdige Eigenschaft, daß ihr Volumen durch Hinzuleiten eines anderen sich damit verbindenden Gases niemals vermehrt werden kann. Besäßen die Alkalimetalle im festen Zustande dieselbe Eigenschaft, so müßte das Kalium, wenn es ohne Volumveränderung in Kaliumhydroxyd  $\text{KOH}$  überginge, sein spezifisches Gewicht 0,875 auf 1,256 erhöhen, und das Natrium (spezifisches Gewicht 0,974) müßte ein Natriumhydroxyd vom spezifischen Gewicht 1,693 liefern. In Wirklichkeit besitzen die Alkalihydroxyde aber noch viel höhere spezifische Gewichte (2,044 und 2,13), ihre Bildung aus den Metallen findet also nicht nur ohne Volumvermehrung, sondern sogar mit erheblicher Kontraktion statt. 100 ccm Kaliummetall geben 61,5 ccm Kaliumhydroxyd und 100 ccm Natriummetall 79,5 ccm Natriumhydroxyd.

### Verbindungen des Natriums mit andern Metalloiden.

Stickstoff-  
natrium,  
Natrium-  
amid.

Stickstoffnatrium  $\text{NaN}_3$  wird durch Neutralisiren von Stickwasserstoffsäure  $\text{HN}_3$  mit Soda als eine leicht lösliche, in Würfeln krystallisirende Verbindung von salzigem Geschmack erhalten; das trockene Salz verpufft leicht beim Erhitzen unter Entwicklung gelben Natriumlichtes.

Als Ausgangsmaterial für die Gewinnung anderer Salze der Stickwasserstoffsäure (S. 189) bereitet man das Natriumnitrid aus den Nitrosohydrazinen bezw. den aus diesen durch Wasserabspaltung spontan hervorgehenden Azimiden durch Einwirkung von Alkalimetallen in alkoholischer Lösung nach folgendem Schema (Curtius):

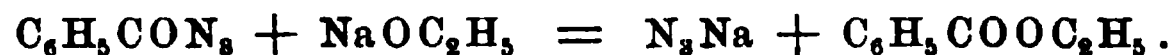
I. Benzoësäureester + Hydrazinhydrat = Benzoylhydrazin



II. Benzoylhydrazin +  $\text{NaNO}_2$  + Eisessig = Benzoylazoimid



III. Benzoylazoimid + Natrium + Alkohol = Stickstoffnatrium + Benzoësäureester



Das Stickstoffnatrium krystallisirt aus der erkalteten Lösung oder wird durch Äther gefällt.

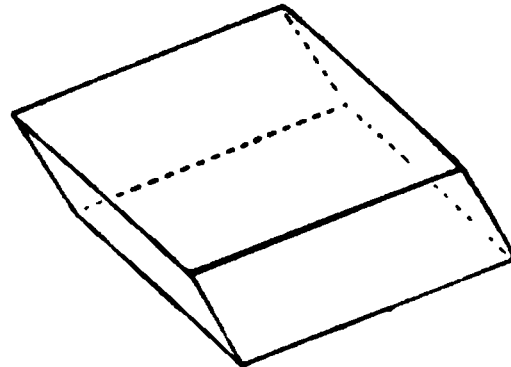
Natriumamid  $\text{NaNH}_2$  gleicht dem Kaliumamid (S. 484).

Natriumnitrat (Chilisalpeter).  $\text{NaNO}_3$  krystallisirt in würfel-  
ähnlichen Rhomboëdern (Figur 238) und hat daher auch den Namen  
kubischer oder Würfelsalpeter erhalten.

Natrium-  
nitrat.

Von diesem Salze finden sich in etwa 1 Meter mächtigen Lagern, welche sich über viele Quadratmeilen erstrecken, in Südamerika, im Distrikt Tampa, an der Grenze von Chile und Peru ungeheure Quantitäten, deren Ausbeutung einen wichtigen Handelsartikel liefert. Das Salz wird durch Umkrystallisiren gereinigt. Von diesem Vorkommen rührt der Name Chilisalpeter her.

Fig. 238.



Würfelsalpeter.

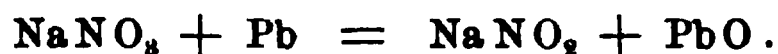
Chilisalpeter ist das wichtigste stickstoffhaltige Düngemittel und dient außerdem als Ausgangsmaterial für Darstellung der Salpetersäure (S. 157 und 183), des Ammoniumnitrats und Kaliumnitrats. Obwohl somit eines der wichtigsten Rohprodukte der Brisanztechnik, wird das Natriumnitrat selbst doch nicht für Sprengstoffe verwandt, da es sehr hygroskopisch ist.

Zur Prüfung des Chilisalpeters ist die Salpetersäure, sowie die Menge des neben Natrium etwa vorhandenen Kaliums zu bestimmen. Ausser Jodaten, welche in den Mutterlaugen bleiben (S. 307), enthält der Chilisalpeter ferner häufig die für Pflanzen giftige Überchlorsäure, zu deren Bestimmung man nach Selckmann 5 g mit 20 g Bleispänen schmilzt, mit alkalischem Wasser auflöst und die angesäuerte Lösung mit Silbernitrat fällt.

Prüfung des  
Chili-  
salpeters.

Das Natriumnitrit  $\text{NaNO}_2$  wird aus Chilisalpeter in der Weise dargestellt, daß man es mit metallischem Blei längere Zeit bei möglichst niedriger Temperatur im Schmelzflusse erhält:

Natrium-  
nitrit.



Es bildet schiefe, vierseitige Prismen, ist weniger zerfließlich als das entsprechende Kaliumsalz und findet eine ausgedehnte Anwendung in der Industrie der Azofarbstoffe zum Diazotiren (vgl. S. 176).

Natriummonosulfid  $\text{Na}_2\text{S}$ , Natriumsulfhydrat  $\text{NaSH}$  und die Polysulfide des Natriums mit 2 bis 5 Atomen Schwefel gleichen in der Darstellung und den Eigenschaften den entsprechenden Kaliumverbindungen (S. 486).

Schwefel-  
natrium.

Beim Einleiten von Schwefeldioxyd in konzentrierte Natronlauge oder Sodalösung bis zur annähernd neutralen Reaktion krystallisirt das sekundäre Natriumsulfit  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$  in Form leicht löslicher Prismen, die gegen Lackmus alkalisch reagiren und sich an der Luft schnell zu Natriumsulfat oxydiren. Behandelt man dagegen Krystallsoda unter Zusatz von sehr wenig Wasser mit Schwefeldioxyd bis zur Sättigung, so geht das anfangs ausgeschiedene sekundäre Sulfit wieder in Lösung als primäres Sulfit oder Disulfit  $\text{NaHSO}_3$ . Die käufliche 40- bis 50prozentige Lösung von Natriumdisulfit ist ein bequemes Ausgangsmaterial zur Darstellung des Schwefeldioxyds (S. 241); sie dient im Großen zur Reindarstellung von Aldehyden (Bittermandelöl), zum

Natrium-  
sulfit.

Bleichen von Wolle und Seide sowie auch an Stelle von Antichlor (S. 253 und 273).

Natrium-  
sulfat.

Natriumsulfat (schwefelsaures Natrium, Glaubersalz)  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$  bildet grosse, durchsichtige, klare, monokline Kry-

Fig. 239.



Glaubersalz,  
 $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$ .



Fig. 240.

stalle, die 55,90 Proz. Krystallwasser enthalten (Figur 239). An der Luft verwitern die Krystalle und zerfallen zu einem weissen Pulver, indem sie ihr Krystallwasser verlieren. Beim Erhitzen schmelzen sie sehr leicht in ihrem Krystallwasser, und verlieren bei fortgesetztem Erhitzen letzteres gänzlich; es bleibt wasserfreies Salz zurück. Das schwefelsaure Natrium besitzt einen kühlenden, bitterlich-salzigen Geschmack.

Es wirkt abführend und wurde daher von Glauber als Arzneimittel empfohlen (*sal mirabile*). In Wasser ist es leicht löslich. Das Maximum seiner Löslichkeit liegt bei  $+33^\circ$ ; von diesem Punkte an nimmt mit steigender Temperatur die Löslichkeit wieder ab. Krystallisiert das Salz aus seiner Lösung bei einer unter  $+20^\circ$  liegenden Temperatur, so krystallisiert es mit 10 Mol. Krystallwasser. Krystallisiert es aber bei höheren Temperaturen, so scheidet es sich wasserfrei ab (*Natrium sulfuricum siccum*, Thenardit). Wird eine bei  $+33^\circ$  gesättigte Lösung

bis zum Sieden erhitzt, so scheidet sich ebenfalls wasserfreies Salz als feines Krystallpulver ab.

Das schwefelsaure Natrium ist ein Bestandteil vieler Mineralwässer und Salzsolen, sowie sich auch geringe Mengen desselben im Meerwasser und mehreren tierischen Flüssigkeiten, namentlich im Blute finden. Ganze Gebirgsmassen bildend, findet es sich mit Gips, Kochsalz und Bittersalz in Spanien im Ebrothale bei Madrid, und im Kaukasus. In der Karabugasbai gelangt es aus dem sulfatreichen Wasser des Kaspischen Meeres zur Krystallisation. Die technische Gewinnung gründet sich auf den Umsatz des Magnesiumsulfats mit Chlornatrium (Glaubersalz aus Stassfurter Salzen) oder auf den Umsatz des Kochsalzes mit Schwefelsäure bei hoher Temperatur (S. 280); zu letzterer Operation bedient man sich des in Figur 240 abgebildeten Sulfatofens.

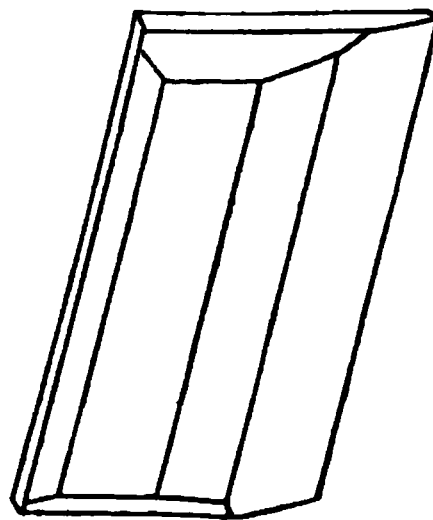
Der Sulfatofen liefert die Hauptmengen des namentlich in der Glasindustrie in großen Mengen gebrauchten Natriumsulfats. Die Glaubersalzdarstellung aus Stassfurter Salzen beschränkt sich auf den Winter und liefert, da sie vom Frost abhängig ist, wechselnde Mengen des krystallisirten Salzes, im Durchschnitt etwa 8000 t jährlich.

Wasserfreies schwefelsaures Natrium mit schwefelsaurem Kalium zu gleichen Molekülen zusammengeschmolzen, giebt eine glasige, amorphe Masse, die, in siedend heißem Wasser gelöst, beim Erkalten unter lebhafter Lichtentwicklung ein krystallisiertes Doppelsalz absetzt.

Das Natriumdisulfat  $\text{NaHSO}_4$  ist ein Nebenprodukt der Salpetersäuredarstellung (S. 183) und ein Zwischenprodukt der Natriumsulfatdarstellung. Es krystallisiert in langen, vierseitigen Säulen mit schiefer Endfläche, welche ein Molekül Wasser enthalten, schmeckt und reagiert sehr sauer und dient als Ersatz für Weinstein, z. B. in der Färberei. Beim vorsichtigen Erhitzen im Vakuum auf etwa  $300^\circ$  geht es unter Wasserverlust in Natriumpyrosulfat  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$  über, welches bei höherer Temperatur Schwefeltrioxyd abgiebt.

Natrium-  
disulfat,  
Natrium-  
pyrosulfat.

Fig. 241.



Natriumthiosulfat.

Natrium-  
thiosulfat.

Das Natriumthiosulfat  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ , welches früher auch, ehe die Konstitution der Thioschwefelsäure (S. 240 und 253)

bekannt war, als Natriumhyposulfit oder unterschwefligsaures Natrium bezeichnet wurde, ist ein Nebenprodukt der Leblanc-Sodaindustrie und kommt unter dem Namen Antichlor oder Fixirsalz für die Zwecke der Bleicherei und der Photographie in den Handel (S. 253). Es bildet große, wasserhelle, schiefe Säulen, kühlend, hinterher bitter schmeckend und luftbeständig (Fig. 241). Vorsichtig erhitzt, schmilzt das Salz und verliert sein Krystallwasser; stärker erhitzt, zersetzt es sich in Schwefelnatrium und schwefelsaures Natrium.

Chlor-  
natrium,  
Vorkom-  
men.

Das Chlornatrium  $\text{NaCl}$  (Kochsalz) findet sich auf der Erde in großer Menge, und zwar in mächtigen Lagern, meist gemengt mit Gyps und anderen Mineralien, in fester Form als Steinsalz; ferner in Auflösung in den sogenannten Salzsolen, natürlichen Quellen, welche größere Mengen Kochsalz aufgelöst enthalten, mit dem sie sich, in der Tiefe über Steinsalzlager fließend, sättigten; in vielen Mineralquellen und endlich in nicht unbeträchtlicher Menge im Meerwasser, welches seinen salzigen Geschmack zum großen Teile diesem Bestandteile verdankt. Die Menge des Kochsalzes beträgt 3,4 bis 3,7 Prozent des Meerwassers. Die Brackwässer (Ostsee, Schwarzes Meer) sind viel salzärmer. Auch in der organischen Natur ist das Kochsalz verbreitet, es ist ein Bestandteil der Asche der Pflanzen, und findet sich in allen Flüssigkeiten des Tierkörpers, namentlich im Blute und Harn.

Gewinnung:

Bergmännisch.

Salinenbetrieb.

Das Kochsalz wird im Großen gewonnen:

a) bergmännisch als Steinsalz,

b) durch Abdampfen seiner natürlichen Solen zur Krystallisation. Gewöhnlich sind diese Solen nicht reich genug an Kochsalz, um durch ihren Gehalt den zum Verdampfen nötigen Aufwand an Brennmaterial zu decken. Um letzteren zu vermindern, werden solche Solen zum Teil ohne Anwendung der Wärme durch Einwirkung der Luft und der Winde verdampft, indem man sie durch Pumpwerke auf die Höhe von eigentümlich konstruierten Gebäuden leitet, die, nur aus Fachwerk bestehend und der herrschenden Windrichtung ausgesetzt, mit dürrer Reisig, sogenannten Dornenwänden, gefüllt sind, durch welche die Sole heruntertropft, wobei sie durch die dabei stattfindende feine Verteilung sehr rasch verdunstet, und einen nicht unbeträchtlichen Teil ihrer schwer löslichen fremden Salze an den Dornen absetzt. Diese Operation wird das Gradiren der Sole genannt und derartige Gebäude heißen Gradirhäuser.

Gradirhäuser.

Aus dem Meerwasser.

c) Aus dem Meerwasser, indem man dieses in den sogenannten Salzgärten, sehr ausgedehnten, aber seichten Behältern, durch Sonnenwärme zur Krystallisation verdunsten läßt, eine Methode, deren man sich mit Vorteil in heißen Gegenden bedient; oder indem man das Seewasser gefrieren läßt und die flüssig gebliebene konzentrierte Salzlauge auf dem Feuer eindampft. Das letztere Verfahren findet an den Ufern des Weißen Meeres Anwendung.

Eigenschaften.

Chlornatrium krystallisiert in Würfeln, die, zuweilen zu hohlen Pyramiden vereinigt, treppenartig an einander gelagert sind; bei Gegenwart gewisser organischer Materien auch in Oktaëdern. Es ist farblos, durchscheinend bis durchsichtig, und besitzt einen rein salzigen Geschmack.

Werden die Krystalle des Chlornatriums erhitzt, so verknistern sie, d. h. sie zerspringen, indem das in den Hohlräumen eingeschlossene Wasser, dampfförmig werdend, die Krystalle aus einander sprengt. In der Glühhitze schmilzt das Chlornatrium, in noch höheren Temperaturen verflüchtigt es sich.

Das Kochsalz ist in Wasser ziemlich leicht löslich. 100 g kaltes Wasser lösen 36 g Chlornatrium auf. In warmem Wasser ist es nur wenig löslicher. Durch Schwefelsäure wird das Kochsalz in Chlor-

wasserstoffsäure und Natriumsulfat umgesetzt, eine Umsetzung, auf der die Darstellung der Chlorwasserstoffsäure beruht, und die als Ausgangspunkt bei der Fabrikation der Leblancsoda dient.

Außer dem gewöhnlichen Salz bildet das Natrium mit dem Chlor noch eine andere Verbindung von intensiv blauer Farbe, welche sich bei der Einwirkung von Natriummetall auf Chlornatrium bei hoher Temperatur bildet und vielleicht auch in dem blauen Steinsalz und in den durch Einwirkung von Kathodenstrahlen oder ähnlichen elektrischen Vorgängen auf Kochsalz entstehenden blauen Massen enthalten ist. Dieses Natriumsubchlorid besitzt vermutlich die Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{Cl}$ ; es löst sich in Wasser unter starker Wasserstoffentwicklung zu einer farblosen Flüssigkeit, welche neben Chlornatrium Natriumhydroxyd enthält. Elster und Geitel haben ein blaues Steinsalz in Händen gehabt, dessen wässrige Lösung ebenfalls alkalisch reagirte.

Eine Lösung von Natriumhypochlorit  $\text{NaClO}$  ist als Eau de Labarraque im Handel und hat das früher gebräuchliche Eau de Javelle (Kaliumhypochlorit) völlig verdrängt. Die gelblichgrüne Flüssigkeit enthält stets neben Hypochlorit viel Chlornatrium und wird durch Elektrolyse einer kalten Kochsalzlösung oder durch Einleiten von Chlorgas in Natronlauge oder Sodalösung dargestellt. Man verwendet sie als Oxydationsmittel, Bleichmittel, Desinfektionsmittel (S. 286).

Hugot hat auf Umwegen ein Phosphornatrium  $\text{NaP}_3$  dargestellt. Von den Phosphaten des Natriums ist das Metaphosphat  $\text{NaPO}_3$  in einer wasserfreien, amorphen, zerfließlichen und in einer schwerer löslichen, mit  $1\frac{1}{2}$  Molekülen Wasser krystallisirenden Form bekannt. Das Pyrophosphat  $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$  krystallisirt mit 10 Molekülen Wasser in farblosen, nicht verwitternden Krystallen. Von den verschiedenen Natriumsalzen der dreibasischen Phosphorsäure ist das Dinatriumphosphat  $\text{HNa}_2\text{PO}_4 + 12\text{H}_2\text{O} = 355,63$  wichtig, welches, da die andern Salze sehr unbeständig sind, schlechtweg als Natriumphosphat (*Natrium phosphoricum*, *Sal mirabile perlatum*, phosphorsaures Natrium) bezeichnet wird; es bildet grofse, klare, leicht verwitternde monokline Säulen von schwach brotartigem Geschmack, schmilzt bei  $38^\circ$  in seinem Krystallwasser und löst sich in kaltem Wasser im Verhältnis 3:100, in heißem Wasser 96:100. Die Lösung reagirt neutral auf Phenolphthaleïn, alkalisch auf Lackmus. Seine 12 Moleküle Krystallwasser, dem Gewichte nach 60,34 Prozent des Salzes, gehen schon beim Erwärmen bis auf  $100^\circ$  fort. Läßt man das Salz bei  $+31^\circ$  krystallisiren, so enthält es dann nur 7 Moleküle Wasser. Es findet sich häufig in tierischen Flüssigkeiten.

Das tertiäre Natriumphosphat  $\text{Na}_3\text{PO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$  reagirt äußerst stark alkalisch; es dient zur Fällung und Reindarstellung des Hydroxylamins (S. 207 und 502).

Natriumammoniumphosphat  $\text{NH}_4\text{NaHPO}_4$  krystallisirt aus einem Gemische der Lösungen von gewöhnlichem Natriumphosphat und Salmiak mit 4 Molekülen Krystallwasser in wohl ausgebildeten,



glänzenden monoklinen Krystallen. Beim Erwärmen verliert es sein sämtliches Krystallwasser, dann sein Ammoniak und Wasser, so daß metaphosphorsaures Natrium zurückbleibt.

Phosphor-  
salz.

Es wird in der analytischen Chemie unter dem Namen Phosphorsalz zu Lötrohrversuchen angewendet. Das Phosphorsalz ist zuerst beim Abdampfen gegorener tierischer Flüssigkeiten erhalten worden; die Chemiker des Mittelalters bezeichneten es daher als *Sal microcosmicum*. Es ist auch in den Guanolagern aufgefunden und führt als Mineral den Namen Stercorit.

Arsen-  
natrium.

Schmilzt man metallisches Arsen mit Zink zusammen, zersetzt die Verbindung durch verdünnte Schwefelsäure und leitet das getrocknete Gas über metallisches Natrium, so reagiert der Arsenwasserstoff mit dem Alkalimetall, während Wasserstoff entweicht:



Das so erhaltene Arsennatrium dient zur Gewinnung von ganz reinem Arsenwasserstoffgas (S. 361).

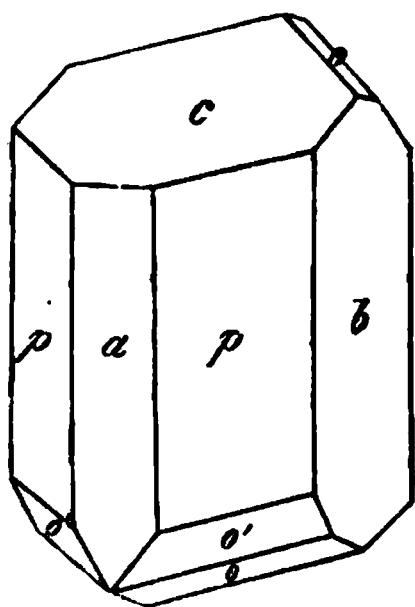
Pyroanti-  
monsau-  
res  
Natrium.

Das Natriumpyroantimoniat  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7 + 6 \text{H}_2\text{O}$  löst sich erst in 350 Teilen Wasser und fällt daher beim Versetzen einer neutralen oder alkalischen Natriumsalzlösung mit Kaliumpyroantimoniat als körniger Niederschlag aus.

Schlippe-  
sches Salz.

Sulfantimonsaures Natrium (Antimonsulfid-Schwefelnatrium, Schlippe'sches Salz)  $\text{Na}_3\text{SbS}_4 + 9 \text{H}_2\text{O}$  erhält man, indem man Grauspießglanzerz mit Natronlauge und Schwefel kocht; aus der

Fig. 242.



Boraxkrystall.

Borax.

filtrierten Lösung scheidet sich beim Erkalten das Salz aus. Es bildet blaßgelbe, regelmäßige Tetraëder von bitterlich alkalischem Geschmack. Die Krystalle sind in Wasser löslich und aus der Lösung fallen Säuren Antimonsulfid als schön orangeroten Niederschlag (vergl. Darstellung des Goldschwefels S. 372).

Tetraborsaures Natrium (Borax)  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 10 \text{H}_2\text{O}$  bildet farblose, durchsichtige, an der Luft oberflächlich verwitternde monokline Krystalle (Fig. 242), die beim Erhitzen ihr Krystallwasser verlieren und sich dabei schwammartig unter bedeutender Volumzunahme aufblähen. In noch höherer Temperatur schmelzen sie zu einem klaren Glase. Der Borax schmeckt

schwach alkalisch und löst sich in Wasser zu einer alkalisch reagierenden Flüssigkeit auf. Läßt man dieses Salz aus seinen Auflösungen bei einer Temperatur zwischen  $+60$  bis  $80^\circ$  krystallisieren, so scheiden sich oktaëdrische Krystalle aus, welche nur 5 Moleküle Krystallwasser enthalten (oktaëdrischer Borax).

Der Borax ist in einigen Seen Chinas, Tibets und anderer asiatischer Länder in Auflösung enthalten, wird daraus durch Verdunsten des Wassers im rohen Zustande gewonnen und unter dem Namen Tinkal in den

Tinkal.

Handel gebracht. Größere Quantitäten des Salzes werden aber aus Fumarolensäure (S. 378) oder aus den z. B. in Staßfurt, im Kaukasus, in Italien vorkommenden Bormineralien (S. 375) dargestellt.

Man gebraucht Borax zum Löten der Metalle, als Flußmittel bei der Reduktion von Metalloxyden und in der analytischen Chemie zur Darstellung von sogenannten Glasperlen. Das durch Erhitzen von Borax erhaltene Glas besitzt nämlich die Eigenschaft, viele Metalloxyde in der Rotglut mit bestimmter Färbung aufzulösen, was man zur Erkennung kleiner Mengen von Metalloxyden benutzt. Seine Anwendung zum Löten beruht nicht etwa darauf, daß er selbst als Bindemittel, d. h. als Lot, zwischen den zu lötenden Metallen wirkt, sondern er wird dem Lote zugesetzt, um die zu lötenden Metallstücke bei seinem Schmelzen zu reinigen, d. h. von Oxydüberzügen, welche er auflöst, zu befreien und sie andererseits durch die firnisartige Decke, welche er bildet, vor der Einwirkung der Luft zu schützen. Die Vereinigung metallischer Flächen beim Löten erfolgt nämlich nur dann, wenn sie vollkommen rein sind. Der Borax wird vorzüglich zum Löten des Goldes und Silbers angewendet. Zu diesem Zwecke zieht man den oktaëdrischen Borax vor. Endlich wird der Borax, gemengt mit schwefelsaurem Magnesium, als Flammenschutzmittel leicht feuerfangender Gewebe, die mit der Auflösung der gemengten Salze (4 Teile Borax, 3 Teile Bittersalz) getränkt werden, angewendet.

Anwendungen.

Ein Natriumcarbid  $C_2Na_2$  bildet sich nach Matignon beim Erhitzen von Acetylnatrium  $C_2HNa$  auf 210 bis 220°:

Kohlenstoffnatrium.

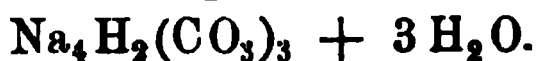


das Acetylnatrium  $C_2HNa$  erhält man aus Natriummetall im Acetylgasstrom bei 190°.

Acetylnatrium.

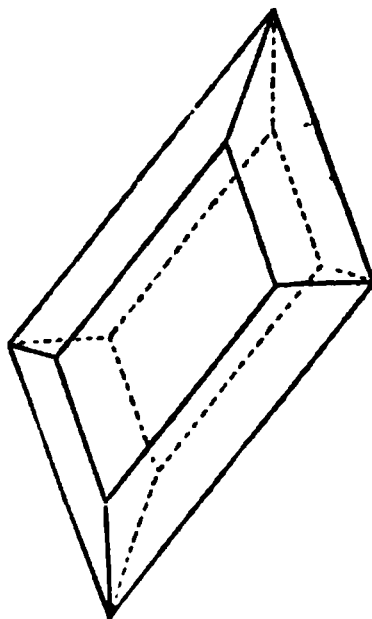
Von den Karbonaten des Natriums sind drei verschiedene Salze von erheblicher Wichtigkeit: das normale Natriumkarbonat  $Na_2CO_3$ , das Natriumdikarbonat  $NaHCO_3$  und das wegen seines reichlichen Vorkommens in der Natur mineralogisch interessante Natriumsesquikarbonat

Soda.



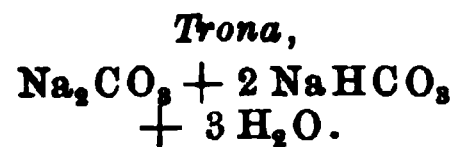
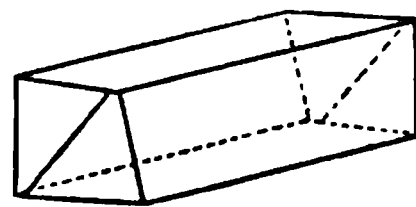
Natriumkarbonat  $Na_2CO_3 + 10 H_2O$ , Soda, bildet große, farblose, monokline Krystalle, welche 62,92 Prozent Krystallwasser enthalten. An der Luft verwittern die Krystalle sehr schnell, indem sie dabei undurch-

Fig. 243.



Sodakrystall.

Fig. 244.



sichtlich werden, und unter Wasserverlust zu einem weißen Pulver zerfallen. Erwärmt, schmilzt das Salz anfänglich in seinem Krystallwasser, und wird dann zu wasserfreiem Salze, indem alles Wasser dampfförmig fortgeht (calcinierte Soda). In Wasser ist es leicht löslich; bei einer Temperatur von + 36° tritt das Maximum von Löslichkeit ein. Aus warmer Lösung krystallisiert ein anderes Salz mit

7 Molekülen Krystallwasser. Bis zur Rotglut erhitzt, schmilzt die wasserfreie Soda zu einer klaren, beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit. Die Krystallsoda löst sich in kaltem Wasser im Verhältnis 21 : 100, in heissem 420 : 100; die Lösung schmeckt und reagiert stark alkalisch.

Bei der Bestimmung des spezifischen Gewichts der Sodalsungen wird noch sehr vielfach die empirische Baumé-Spindel angewendet.

1. Spezifische Gewichte von Lösungen von kohlensaurem Natrium bei 15°.

Spezifisches Gewicht	Grade Baumé	Gewichts - Prozente		1 cbm enthält kg	
		Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 10 aq.	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 10 aq.
1,014	2	1,33	3,587	13,5	36,4
1,029	4	2,76	7,444	28,4	76,6
1,045	6	4,29	11,570	44,8	120,9
1,060	8	5,71	15,400	60,5	163,2
1,075	10	7,12	19,203	76,5	206,4
1,091	12	8,62	23,248	94,0	253,6
1,108	14	10,19	27,482	112,9	304,5
1,125	16	11,81	31,851	132,9	358,3
1,142	18	13,16	35,493	150,3	405,3

Natrium-dikonat.

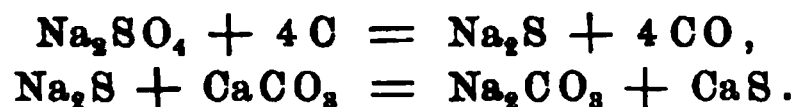
Trona.

Geschichte der Soda-fabrikation.

Das Natriumdikonat  $\text{HNaCO}_3$  bildet kleine, farblose, in kaltem Wasser ziemlich schwer (1 : 10) lösliche Krystalle. Die Lösung reagiert auf Lackmus schwach alkalisch, auf Phenolphthalein nahezu vollkommen neutral, wird aber beim Stehen unter Abgabe von Kohlendioxyd stark alkalisch. Kocht man das Dikonat mit Wasser, so geht es unter Kohlensäureentwicklung leicht in Lösung; die nunmehr stark alkalische Flüssigkeit enthält schliesslich nur noch gewöhnliches Natriumkarbonat; beim raschen Eindampfen scheidet sich aber mitunter Natriumsesquikonat  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{HNaCO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  als Zwischenprodukt aus. Dieses Salz stellt groſse, an der Luft nicht verwitternde, gewöhnlich sehr harte monokline Krystalle dar, welche unter den Namen Trona oder Urao in den Natronseen Ägyptens und Mexikos natürlich vorkommen. Die natürliche Trona (der Name ist aus „Natron“ durch Umstellung der Silben gebildet) ist aber meist sehr unrein und undeutlich krystallisiert, sie enthält auſser Natriumsesquikonat Natriumsulfat und Chlornatrium in wechselnden Mengen.

Im Altertume war der Alkalibedarf namentlich zu Reinigungszwecken (Seifenfabrikation) bereits ein sehr erheblicher; man unterschied die Soda oder Trona als mineralisches Alkali von den aus Pflanzenaschen gewonnenen Kaliprparaten. Das Industrieland Ägypten versah das römische Reich mit beiden Sorten Alkali, sowohl im milden als auch im ätzenden Zustande (als Karbonate und als Alkalihydroxyde). Später ging die im Altertume so blhende Industrie von Memphis zurück, die Trona Ägyptens und

Armeniens wurde nur noch für das lokale Bedürfnis ausgebeutet und Europa gewann seine Soda aus der Asche von Strandpflanzen, bis sich gelegentlich der französischen Revolution, als alle Pottasche zum Zwecke der Pulverfabrikation auf Salpeter verarbeitet werden mußte, in dem von dem Außenverkehr völlig abgeschlossenen Frankreich, dem Lande der schwunghaftesten Seifenindustrie, der Mangel eines Verfahrens zur Umwandlung von Kochsalz in Soda immer empfindlicher fühlbar machte. Das wichtigste der damals von französischen Chemikern ersonnenen und im Jahre 1794 von einer Regierungskommission geprüften Verfahren zur Gewinnung von Soda aus Kochsalz war dasjenige von Leblanc. Es beruht auf der Reduktion von Natriumsulfat durch Kohle bei Gegenwart von Calciumkarbonat: Leblanc-prozess.



Nach der Wiedereröffnung der Landesgrenzen konnte dieses Verfahren die Konkurrenz mit der spanischen Tang-Aschensoda nicht aushalten; die erste Leblancsodafabrik kam nicht ins Blühen und der Erfinder endete im Armenhospital durch eigene Hand. 1814 begann man bei einem Preise von etwa 1,20 Mark für 1 kg Krystallsoda in England nach Leblanc Natriumkarbonat herzustellen und jetzt wird in Großbritannien jährlich etwa eine halbe Million Tonnen Kochsalz auf Leblancsoda verarbeitet.

Für die übrigen Industrieländer, welche weniger zähe am Althergebrachten hängen, hat das Leblancverfahren fast nur noch historisches Interesse. Der Sulfatofen (S. 508) hat uns lange Zeit billige Salzsäure als Nebenprodukt geliefert, welche man namentlich für Chlorkalk brauchte, und mit dem Sinken der Sodapreise schien eine Zeit lang die Salzsäure zum Hauptprodukt des Leblancverfahrens zu werden, die Soda aber zu einem Nebenprodukt, welches man nur in dem Maße darstellte, als sich das Sulfat nicht direkt (z. B. für Glasfabrikation) verwerten liefs. Aber jetzt haben sich die Verhältnisse wieder ganz wesentlich geändert; Chlorgas für Chlorkalk wird in großen Massen bei der Elektrolyse von Chloriden in wässriger Lösung (Chlorkalium, Chlorzink) oder im Schmelzflusse (Chlornatrium) gewonnen und der sonstige Bedarf an Salzsäure kann leicht aus dem bis jetzt fast wertlosen Chlormagnesium der Kaliindustrie gedeckt werden. Eine immer steigende Wichtigkeit hat aber bei sinkenden Sodapreisen die Verarbeitung der schwefelhaltigen Rückstände des Leblancverfahrens erlangt, die zum kleineren Teile auf Calciumsulfit und auf Thiosulfate (S. 253, 509), zum größeren auf freien Schwefel oder auch auf Schwefelsäure verarbeitet werden.

Die Ursache des starken Sinkens der Sodapreise in den letzten Jahrzehnten war die Einführung des Ammoniaksodaverfahrens, welches auf der unter Druck erfolgenden Umsetzung des Chlornatriums mit Ammoniumdikarbonat beruht: Ammoniak-sodaprozess.



so erhält man Natriumdikarbonat, welches beim Calcinieren in gewöhnliches Natriumkarbonat übergeht. Dieses Verfahren ist in seinen Grundzügen schon im Jahre 1838 vorgeschlagen worden, aber erst in den 60er Jahren von Solvay mit Erfolg praktisch durchgeführt. Gegenwärtig wird in Deutschland die Hauptmenge der Soda nach dem Solvayverfahren gewonnen; ob die neuerdings in Angriff genommene Darstellung elektrolytischer Soda mit dem Ammoniakverfahren wird konkurrieren können, bleibt abzuwarten. Das Ammoniakverfahren erinnert insofern an die Schwefelsäurefabrikation, als in beiden Fällen teure Materialien (Ammoniak bzw. Salpetersäure) verwendet werden, um sehr wohlfeile Produkte (Soda bzw. Salpetersäure) darzustellen. Das Ammoniak muß natürlich aus den Laugen des Solvayprozesses wieder-

gewonnen werden, was mit Hülfe von Ätzkalk geschieht. In gut geleiteten Fabriken gehen trotz der Flüchtigkeit des Ammoniaks kaum 5 kg Ammoniak bei der Darstellung von je 1000 kg Soda verloren.

Kleinere Mengen von Soda werden als Nebenprodukt bei der Darstellung der Thonerde aus Kryolith gewonnen; auch die Verarbeitung der natürlichen Trona ist in Nordamerika wieder in großem Maßstabe in Angriff genommen worden.

Verwendung der  
Karbonate  
des  
Natriums.

Praktische Verwendung findet das Natriumkarbonat zu häuslichen Reinigungszwecken, sowie zu einer großen Zahl technischer Operationen, während das Natriumdikarbonat als ungemein mildes, nicht gerade unangenehm schmeckendes Alkali besonders zu medicinischen oder hygienischen Zwecken (Bullrich's Salz), sowie für Nahrungsmittel und Genußmittel Verwendung findet (Brausepulver, Backpulver); es ist ein Bestandteil vieler Mineralwässer und namentlich die „alkalischen Säuerlinge“ verdanken ihre Wirkungen wesentlich dem Natriumdikarbonat.

Cyannatrium.

Das Cyannatrium  $\text{NaCN}$  ist ein Bestandteil des technischen Cyankaliums (S. 491); reines Cyannatrium ist wegen seiner großen Leichtlöslichkeit nicht ganz leicht technisch darzustellen. Sein Löslichkeitsmaximum liegt bei  $33^\circ$ ; aus den bei dieser Temperatur gesättigten Lösungen scheidet es sich beim Erhitzen wasserfrei ab, beim Abkühlen dagegen mit 1 bis 2 Molekülen Krystallwasser.

Natriumsilikat.

Natriumsilikat ist ein Bestandteil vieler Mineralien und des Glases. Die wässerige Auflösung des durch Zusammenschmelzen von kohlensaurem Natrium mit Kieselsäure erhaltenen kieselsauren Natriums führt den Namen Natronwasserglas; es wird wie das Kaliwasserglas angewendet (S. 492).

Natronwasserglas.

## Lithium, Li.

Atomgewicht,  $\text{Li} = 6,97$ . Molekulargewicht (aus der Schmelzpunkterniedrigung berechnet)  $\text{Li} = 6,97$ . Spezifisches Gewicht 0,59. Schmelzpunkt  $186^\circ$ . In den meisten Salzen einwertig.

Vorkommen.

Die Lithiumsalze finden sich in der Natur sehr verbreitet, aber in geringen Mengen. Als Silikat findet sich das Lithium im Petalit, Triphan, Lepidolith, Spodumen und Turmalin, als Phosphat im Triphylin und Amblygonit. Außerdem ist Lithium in zahlreichen Mineralwässern, in auffallend reichlicher Menge in einer englischen Mineralquelle bei Redruth in Cornwall, welche innerhalb 24 Stunden 400 kg Chlorlithium liefern soll, im Meerwasser, in der Asche von Seetangen, im Orthoklas und Quarz des Odenwälder Granits, in den Dolomiten des Frankenjura, in den Muschelkalken der Würzburger Gegenden, in Meteoriten, in vielen Pflanzenaschen, so namentlich in der Tabaksasche, aber auch in der Asche von Milch und Blut in geringer Menge gefunden.

Darstellung.

Man erhält das Metall aus dem Chlorlithium durch Zersetzung dieser Verbindung im geschmolzenen Zustande mittels eines galvanischen Stromes.

Reines Chlorlithium wird in einem dickwandigen Porzellantiegel über einem kräftigen Gasbrenner geschmolzen, und es werden dann die Pole

einer aus vier bis sechs Elementen bestehenden Bunsen'schen Batterie in das geschmolzene Chlorid eingesenkt. Das eine Polende besteht aus einer Kohlenspitze, das andere aus einem stricknadeldicken Eisendrahte. Der Strom geht von der Kohlenspitze durch das geschmolzene Chlorid in den Eisendraht. Schon nach wenigen Sekunden bildet sich an letzterem ein silberweißer Regulus, der nach etwa drei Minuten bereits die Größe einer kleinen Erbse erreicht hat. Mittels eines kleinen eisernen Spatels wird der Regulus samt dem darin stehenden Poldrahte herausgehoben, der Poldraht aus dem noch flüssigen Regulus entfernt, und letzterer unter Steinöl von dem Spatel mittels eines Messers oder dergleichen abgelöst.

Das Lithium ist ein silberweißes Metall von vollkommenem Metallglanze, läuft aber auf frischen Schnittflächen an der Luft etwas gelblich an. Es ist zähe, läßt sich zu Draht ausziehen, läßt sich schweißen, ist viel härter wie Kalium und Natrium, aber weicher als Blei. Bei 186° schmilzt es (Kahlbaum), ist aber in der Rotglühhitze nicht flüchtig. Es läßt sich also nicht destillieren. Das Lithium ist das leichteste aller bekannten Metalle, indem es wenig mehr als halb so schwer wie Wasser ist. Es ist im allgemeinen weniger leicht oxydirbar wie Kalium und Natrium. Es verbrennt, an der Luft erhitzt, mit weißem, intensivem Lichte, aber erst, wenn es bis über 180° erhitzt wird. Das Wasser zersetzt es, so wie Natrium, schon bei gewöhnlicher Temperatur unter heftiger Entwicklung von Wasserstoffgas, ohne sich zu entzünden und ohne zu schmelzen. In Chlorgas, Brom- und Joddampf, in Stickgas (vergl. S. 146 und 216) sowie in Sauerstoffgas verbrennt es mit glänzendem Lichte.

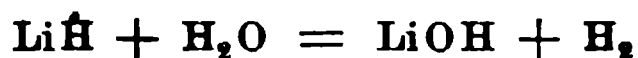
Eigen-  
schaften.

Im Gegensatz zu den übrigen Alkalimetallen liefert das Lithium ein unschmelzbares, steinartiges, weißes Oxyd  $\text{Li}_2\text{O}$ , welches nur langsam ohne Sauerstoffentwicklung in Wasser löslich ist; man erhält es durch längeres Glühen von Lithiumkarbonat im Wasserstoffstrome.

Lithium-  
oxyd.

Auch die Wasserstoffverbindung des Lithiums ist nach Guntz in ihrer Zusammensetzung von denjenigen der übrigen Alkalimetalle abweichend; er erhielt eine Verbindung  $\text{LiH}$ , die interessant ist als derjenige Körper, welcher von allen bekannten Substanzen bei der Zersetzung durch Wasser die größte Wasserstoffmenge in Freiheit setzt, denn nach der Gleichung:

Lithium-  
hydrür.



bilden sich aus 1 kg Lithiumhydrür 250 g oder rund 2,8 cbm Wasserstoff, die also im Luftballon gegen 3 kg zu tragen imstande sein würden. — Lithiumhydroxyd  $\text{LiOH}$  ist weniger hygroskopisch als Natriumhydroxyd.

Lithium-  
hydroxyd.

Das Lithium zeichnet sich durch eine besonders starke Affinität zum Stickstoff aus, wovon wir bei der Darstellung des Argons (S. 217) Nutzen gezogen haben; erhitztes Lithium verbrennt im Stickgase mit Lebhaftigkeit (S. 146), und auch in der Kälte verwandelt sich das Metall allmählich vollständig in das Nitrid  $\text{Li}_3\text{N}$ . Das Lithiumnitrat  $\text{LiNO}_3$  ist noch viel zerfließlicher als das Natriumnitrat und kann mit drei Molekülen Krystallwasser in langen Prismen erhalten werden. Das Lithiumsulfat  $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  bildet glänzende, rhombische Säulen, die in heißem Wasser etwas schwerer löslich sind (29:100), als in eiskaltem (35:100).

Lithium-  
nitrid und  
-nitrat.

Chlorlithium  $\text{LiCl}$  krystallisirt in Würfeln, ist leicht schmelzbar, schmeckt salzig wie Kochsalz und zerfließt an der Luft. In offenen Gefäßen

Chlor-  
lithium.



erhitzt, verliert es etwas Salzsäure und verflüchtigt sich in der Weissglühhitze. Es verbindet sich mit Weingeist und mit vielen anderen organischen Substanzen zu krystallisierenden Produkten und absorbiert bereits in der Kälte mit grosser Lebhaftigkeit Ammoniakgas; das sind Eigenschaften, welche ausserordentlich an Chlorcalcium erinnern. Das Lithiumsubchlorid  $\text{Li}_2\text{Cl}$  ist nach Guntz eine graue, sehr harte Masse. Lithiumfluorid  $\text{LiF}$  ist unlöslich in Wasser, wie Fluorcalcium.

Lithium-  
phosphat.

Das Verhalten der Lithiumsalze gegen Phosphate ist sehr charakteristisch, indem es von demjenigen der übrigen Alkalien vollkommen abweicht. Ähnlich den Schwermetallen bildet das Lithium nämlich mit der Phosphorsäure ein sehr schwer lösliches, äusserst beständiges, normales Phosphat  $\text{Li}_3\text{PO}_4 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Dieses normale Phosphat bildet sich unter Freiwerden von Schwefelsäure, wenn man Lithiumsulfat mit Dinatriumphosphat versetzt. Das so überaus charakteristische Salz bildet ein weisses, schweres, körniges Krystallpulver, welches bei  $100^\circ$  sein Krystallwasser vollständig verliert, und bedarf zur Lösung 2540 Teile reinen und 3920 Teile ammoniakhaltigen Wassers.

Lithium-  
karbonat.

Auch das Lithiumkarbonat  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  ist durch Schwerlöslichkeit ausgezeichnet; in heissem Wasser (100 g) lösen sich nur 0,8 g, in kaltem etwas mehr (1,5 g), sehr viel mehr in kohlensaurem Wasser (5,3 g). Diese Löslichkeit des Dikarbonats und Schwerlöslichkeit des Karbonats ist ein sehr interessanter Beweis dafür, dass das Lithium sich in seinen Eigenschaften stark den alkalischen Erden nähert.

Anwen-  
dung der  
Lithiumver-  
bindungen.

Das Lithiumkarbonat ist technisch das wichtigste Lithiumsalz. Es findet medicinische Anwendung, weil man die Heilkraft vieler Mineralwässer gegen harnsaure Diathese ihrem Lithiumgehalte zuschreibt. Lithium bildet im Gegensatz zu den meisten anderen Metallen mit Harnsäure ein lösliches Salz, und daher ist die Möglichkeit, durch Einverleibung grosser Massen von Lithiumsalzen die gichtischen Harnsäurekonkretionen in den Gelenken, Muskeln, sowie in der Niere oder in der Blase wieder als Lithiumsalz in Lösung zu bringen, in der That nicht ganz ausgeschlossen. Die Lithiumsalze haben eine so geringe physiologische Wirkung, dass nach dieser Hinsicht erhebliche Bedenken einer solchen Verwendung nicht im Wege stehen.

## Allgemeines über die Verbindungen der Alkalimetalle.

Physiologi-  
sche Wir-  
kung der  
Alkalisalze.

Außer den Salzen des Lithiums sind auch diejenigen des Kaliums physiologisch nicht indifferent; in grösseren Dosen wirken sie als Herzgifte. Die Salze des Natriums und Rubidiums sind dagegen ganz unschädlich; für die Einführung der Halogene Brom und Jod als Medikamente empfehlen sich besonders ihre Rubidiumverbindungen, während Bromnatrium und namentlich Jodnatrium etwas schwach zu wirken scheinen, was wohl mit ihrer geringen elektrolytischen Dissociation und dem niedrigeren Molekulargewicht zusammenhängen mag.

Erkennung,  
Scheidung,  
Bestim-  
mung der  
Alkali-  
metalle.

Zur Erkennung der Alkalimetalle ist neben der spektralanalytischen Prüfung das Platinchlorid das wichtigste Reagens, welches mit dem Kalium, Rubidium, Cäsium schwerlösliche, regulär krystallisierende, mit dem Natrium ein nicht minder charakteristisches, in Prismen krystallisierendes, leichtlösliches Doppelsalz bildet. So kann das Natrium



leicht von dem Kalium und den kaliumähnlichen Metallen geschieden werden. Eine Methode zur quantitativen Scheidung des Kaliums vom Rubidium ist dagegen nicht bekannt; um diese beiden neben einander zu bestimmen, ist man auf indirekte Methoden angewiesen; man bedient sich am besten der Telephonanalyse (s. Schlufskapitel). Die Scheidung des Lithiums von den eigentlichen Alkalimetallen macht keine Schwierigkeiten, da das Lithium sehr stark abweichende Eigenschaften besitzt, die es den alkalischen Erden zugesellen: man kann eine Trennung auf die Löslichkeit des Chlorlithiums in Alkohol, sowie auf seine Fällbarkeit durch Natriumphosphat und durch Ammoniumkarbonat gründen.

Im Altertume waren von den Alkalien nur Kali und Natron bekannt, die im Orient als Neter, Bor, Borith bezeichnet und nicht immer streng aus einander gehalten wurden; in Ägypten unterschied man jedoch von dem gewöhnlichen Alkali ein „rotes Alkali“ (nach der violettroten Flammenfärbung, die dem Kalium zukommt?). In Rom wurden diese Alkalisorten, gleichgültig, ob sie weiche oder harte Seifen lieferten (Kali- und Natronseifen), als Nitrum bezeichnet; man bezog das Nitrum, soweit es ätzend war, in verschlossenen, durch Übergießen von Wachs gedichteten Kruken aus Steingut. 1756 legte Black den Unterschied zwischen milden und ätzenden Alkalien wissenschaftlich klar und 1758 lehrte Marggraf die genaue analytische Unterscheidung von Kali und Natron. 1817 entdeckte Arfvedson das Lithium im Petalit, 1861 fanden Bunsen und Kirchhoff Rubidium und Cäsium. Die Darstellung des metallischen Kaliums und Natriums aus den lange Zeit für einfache Stoffe gehaltenen Alkalien gelang Davy im Jahre 1807, die Isolirung des Lithiummetalles Davy und Brande 1820 durch den elektrischen Strom. Das Rubidium wurde von Bunsen bald nach der Entdeckung seiner Existenz auch im freien Zustande dargestellt, während das Cäsium, als das elektropositivste Metall, seiner Isolirung einen hartnäckigen Widerstand entgensetzte, der erst 1881 von Setterberg überwunden wurde.

Geschichtliches.

## II. Gruppe.

### Alkalierdmetalle.

Die Gruppe der Alkalierdmetalle wird von drei einander sehr ähnlichen Elementen, dem Baryum, Strontium und Calcium, gebildet. Diese Metalle sind luftbeständiger, härter und schwerer (spezifisches Gewicht 1,6 bis 3,6) als die Alkalimetalle, zersetzen das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam unter Bildung ziemlich schwerlöslicher Hydroxyde und sind, wie das Lithium, durch die Unlöslichkeit ihrer normalen Phosphate und Karbonate, durch die Löslichkeit ihrer Dikarbonate ausgezeichnet. Besonders charakteristisch ist ferner für die alkalischen Erden, daß sie mit Schwefelsäure, Chromsäure, Borsäure, Flußsäure und Kieselfluorwasserstoffsäure unlösliche Verbindungen liefern. Wir beginnen die Besprechung dieser Gruppe mit dem Baryum, weil bei diesem Elemente die typischen Eigenschaften der Gruppe am stärksten ausgeprägt sind.

## Baryum, Ba.

*Synonyma: Plutonium; Metall des Schwerspats (Terra ponderosa);*  
*Барит (bari, russ.).*

Atomgewicht Ba = 136,39. Molekulargewicht Ba = 136,39. Spezifisches Gewicht 3,6. In seinen Salzen zweiwertig.

Vor-  
kommen.

Die wesentlichsten Mineralien, in denen das Baryum vorkommt und aus denen die Barytverbindungen gewonnen werden, sind der Schwerspat und der Witherit. Mit Mangan verbunden findet es sich im Psilomelan, als Silikat im Harmotom. Pflanzen und Tiere nehmen Barytverbindungen nur ungern auf; Spuren davon hat man in Schalen von Seetieren und in Pflanzenaschen aufgefunden.

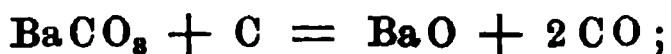
Darstellung.

Baryummetall bildet sich bei der Elektrolyse von geschmolzenem Chlorbaryum; man stellt es aber viel bequemer durch Destillation von Baryumamalgam im Wasserstoffstrome dar, wobei das schwer schmelzbare, schwer flüchtige, gelbe Baryummetall im Rückstande verbleibt. Baryum bildet mit Platin eine gelbe, spröde Legirung; das Baryumamalgam erhält man, indem man in eine heiss gesättigte Chlorbaryumlösung bei 93° Natriumamalgam einträgt und das Produkt nach dem Abgiessen der Salzlösung durch Kneten mit kaltem Wasser von Natrium befreit.

### Baryum mit Sauerstoff und mit Wasserstoff.

Baryum-  
oxyd.

Das Baryum bildet zwei verschiedene Verbindungen mit Sauerstoff, die wir bereits gelegentlich eines technischen Verfahrens zur Darstellung von Sauerstoff kennen gelernt haben (S. 92). Das Baryumoxyd  $\text{BaO} = 152,27$  entsteht beim Glühen von Baryumnitrat und bei der Reduktion von Baryumkarbonat mit Kohle:

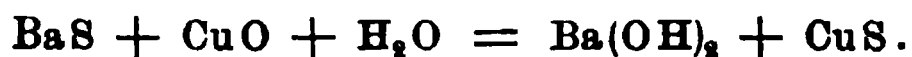


es bildet eine gesinterte Masse, welche sich mit Wasser unter heftiger Erhitzung sofort vereinigt und daher eines der wirksamsten Trockenmittel ist. Baryum lässt sich auch in Würfeln krystallisirt erhalten und zeigt dann das spezifische Gewicht 5,7. Baryumsuperoxyd wird durch gelindes Glühen von Baryumoxyd oder von Baryumhydroxyd im Luftstrome dargestellt; es ist weiss und luftbeständig, dient zur Darstellung von Wasserstoffsuperoxyd (S. 140) und bildet mit Wasser ein Hydrat  $\text{BaO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{Ba(OH)}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$  (s. unten).

Baryum-  
superoxyd.

Baryum-  
hydroxyd.

Das Baryumhydroxyd oder Barythydrat  $\text{Ba(OH)}_2 = 170,15$  wird durch Kochen von Schwefelbaryumlösung mit Kupferoxyd dargestellt:



Baryumhydroxyd schmilzt in gelinder Glühhitze, aber verliert bei Luftabschluss auch durch das heftigste Glühen kein Wasser. In kochendem Wasser ist es leicht löslich. Beim Erkalten der heiss filtrirten Lösung scheiden sich Blätter oder grosse prismatische Krystalle

$\text{Ba}(\text{OH})_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$  ab. Beim Erhitzen verlieren die Krystalle ihr Krystallwasser, und verwandeln sich in Baryumhydroxyd  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ . Das krystallisierte Barythydrat ist schon in drei Teilen siedenden Wassers, aber erst in 20 Teilen kalten Wassers löslich; aus konzentrierten Barytsalzlösungen krystallisiert es auf Zusatz von Ätzalkalien, aber nicht auf Zugabe von Ammoniak.

Die Auflösung des Baryumhydroxyds in Wasser führt den Namen **Barytwasser**. Sie reagiert und schmeckt alkalisch und überzieht sich an der Luft mit einem weissen Häutchen von Baryumkarbonat, indem sie aus der Luft Kohlensäure anzieht. Auf diese Weise wird durch bloßes Stehen an der Luft aus der Lösung allmählich alles Baryum niedergeschlagen.

Zur Darstellung des Baryumsuperoxydhydrats  $\text{Ba}(\text{OH})_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$  wird eine Röhre aus schwer schmelzbarem Glase mit 30 g gepulvertem Baryumoxyd beschickt, im Verbrennungsofen mäßig erhitzt und ein rascher Strom mit konzentrierter Schwefelsäure getrockneten Sauerstoffs darüber geleitet. Das erkaltete und mit etwas Wasser zerriebene Superoxyd trägt man in 50 ccm auf 0° abgekühlte, verdünnte Salzsäure ein, filtriert die noch schwach saure Lösung und läßt sie in 500 ccm auf 0° abgekühltes, kalt gesättigtes Barytwasser einfließen. Der abgeschiedene, aus flimmernden Krystallblättchen bestehende Niederschlag wird abgesaugt, mit etwas Eiswasser ausgewaschen und als Paste aufbewahrt.

### Verbindungen des Baryums mit den übrigen Metalloiden.

Baryumnitrat  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  erhält man durch Neutralisation von Schwefelbaryumlösung mit verdünnter Salpetersäure oder Umsatz von Chlorbaryum mit Chilisalpeter. Das Baryumnitrat bildet glänzende Oktaëder, die sich im dreifachen Gewichte heissen und im zwölffachen Gewichte kalten Wassers auflösen. In Säuren und säurehaltigem Wasser ist es viel weniger löslich, in Salpetersäure beinahe ganz unlöslich. Aus der wässerigen Lösung wird es daher durch Zusatz von Salpetersäure als krystallinisches Pulver gefällt.

Schwefelbaryum  $\text{BaS}$  erhält man durch Reduktion von Baryumsulfat mit Kohle als grauweiße, krystallinisch-körnige Masse, die mit Wasser in Baryumhydroxyd und Baryumhydrosulfid zerfällt:

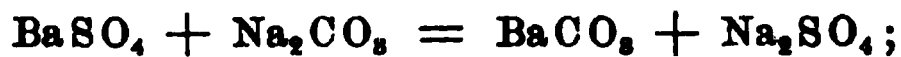


Es bildet den Ausgangspunkt für die Darstellung des Ätzbaryts, des Baryumnitrats und des Chlorbaryums.

Baryumsulfat findet sich als Schwerspat in gewöhnlich sehr großen, wohl ausgebildeten Krystallen des rhombischen Systems (Fig. 245 bis 247 a. f. S.). Künstlich durch Fällung eines löslichen Baryumsalzes mit Schwefelsäure dargestellt, bildet es ein weisses, erdiges, sehr schweres, geschmack- und geruchloses Pulver, beinahe vollkommen unlöslich in Wasser und in Säuren.

Durch Glühen mit Kohle, Kohlenoxyd oder Wasserstoff wird es zu

Schwefelbaryum reduziert, durch Glühen mit kohlensauren Alkalien geht es in kohlensaures Baryum über:



weniger vollständig erfolgt diese Umsetzung durch Kochen mit den Lösungen kohlensaurer Alkalien.

Permanent-  
weiss.

Baryumsulfat wird als weisse Farbe unter dem Namen Permanentweiss oder „*blanc fixe*“ in der Papier- und Kartonfabrikation verwendet.

Fig. 245.

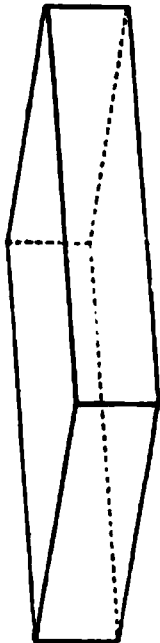


Fig. 246.

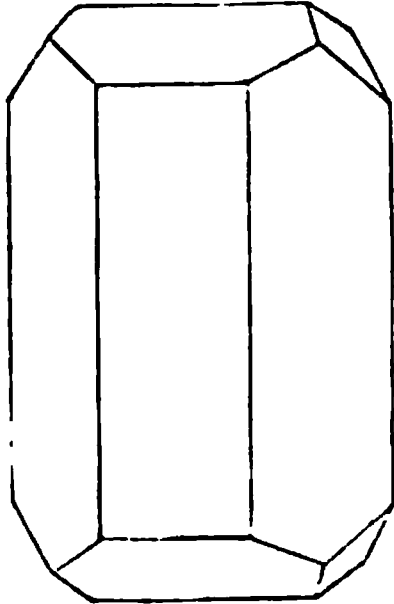
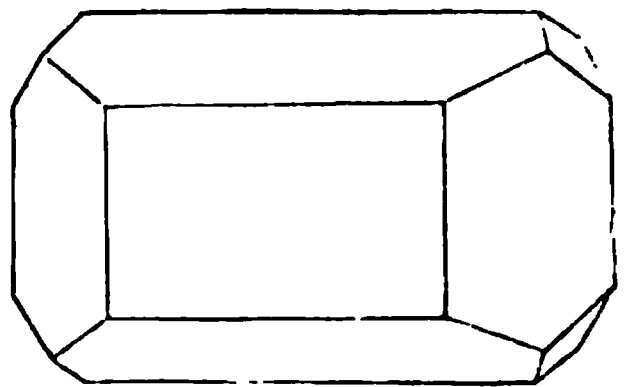


Fig. 247.



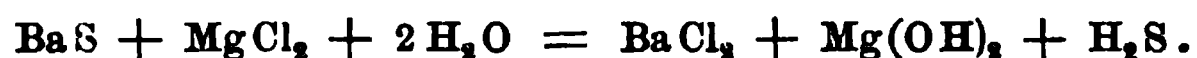
Schwerspat.

Baryum-  
persulfat.

Baryumpersulfat,  $\text{Ba}(\text{SO}_4)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ , aus Ammonumpersulfat mit Barythydrat erhalten, ist sehr leicht in Wasser löslich; die Lösung zersetzt sich bald unter Sauerstoffentwicklung und Abscheidung von Baryumsulfat.

Chlor-  
baryum.

Chlorbaryum  $\text{BaCl}_2$  gewinnt man durch Umsatz von Schwefelbaryumlösung mit Chlormagnesiumlauge:



Wasserfrei stellt es eine weisse, in starker Rotglühhitze schmelzende, in Wasser lösliche Masse dar. Aus der wässerigen Lösung krystallisiert beim Abdampfen wasserhaltiges Chlorbaryum  $\text{BaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  in wasserhellen, luftbeständigen, rhombischen Tafeln vom specifischen Gewicht 3,05. 100 g Wasser lösen bei 10° 33,4 g krystallisiertes Chlorbaryum, bei Siedehitze (104°) dagegen 60 g.

Baryum-  
chlorat.

Das Baryumchlorat  $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$  wird aus Kaliumchlorat in der Weise dargestellt, dass man das Kalium durch Schwefelsäure und Aluminiumsulfat unter Alkoholzusatz zur Abscheidung bringt und die entstehende Chlorsäurelösung mit Barythydrat neutralisiert. Es bildet wasserhelle, säulenförmige Krystalle von herbem und stechendem Geschmack, in Wasser leicht löslich, erteilt den Flammen eine schön grüne Farbe und verpufft mit brennbaren Körpern sehr heftig.

Baryum-  
phosphat.

Um das normale Baryumphosphat  $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$  zu erhalten, muss man Barytsalze bei Gegenwart von freiem Ammoniak mit Alkaliphosphaten versetzen; es fällt amorph. Das Phosphat  $\text{BaHPO}_4$  erhält

man durch Fällung eines löslichen Baryumsalzes mit phosphorsaurem Natrium als weissen, schweren, krystallinischen, in Wasser unlöslichen, in Salz- und Salpetersäure aber löslichen Niederschlag.

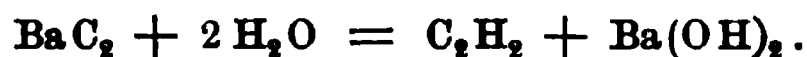
Baryumcarbid  $\text{BaC}_2$  bildet sich neben Magnesia als graues, amorphes, poröses Produkt beim Erhitzen von Magnesiumpulver mit Baryumkarbonat und Kohle. Baryum-carbid.

26 g Baryumkarbonat, 10,5 g Magnesiumpulver, 4 g ausgeglühte Retortenkohle werden in einer eisernen Flasche von 700 ccm Inhalt, die mit einem 30 cm langen und 2 cm weiten Rohre versehen ist, in einen rotglühenden Ofen gebracht. Nach einigen Minuten tritt die Reaktion:



unter Funkensprühen ein. Die Flasche wird dann aus dem Ofen genommen und, nachdem das Rohr luftdicht verschlossen ist, durch Aufspritzen von Wasser rasch abgekühlt.

Mit Wasser zersetzt sich das Baryumcarbid sehr lebhaft unter Entwicklung von Acetylgas:



Baryumkarbonat  $\text{BaCO}_3$  bildet als Witherit glänzende rhombische Krystalle und fällt als weisses Pulver beim Eingiessen einer Chlorbaryumlösung in überschüssiges Ammoniumkarbonat. Man reinigt den Niederschlag durch Auskochen mit siedendem Wasser. Es schmilzt erst bei stärkster Weissglut und giebt dabei nur sehr langsam Kohlensäure ab. Baryum-karbonat.

Kieselfluorbaryum  $\text{BaSiF}_6$  fällt aus Barytsalzlösungen bei Zugabe von Kieselfluorwasserstoffsäure als krystallinisches Pulver (Unterschied von Strontium- und Calciumsalzen), welches beim Glühen Fluorsilicium abgiebt und in das ebenfalls schwer lösliche Fluorbaryum  $\text{BaF}_2$  übergeht. Kieselfluor-baryum.

Die Baryumsalze dienen namentlich zur Herstellung von organischen Farblacken sowie von Erdfarben, z. B. Permanentweiss (S. 522) und Lithopone (vergl. bei Zink). Einige Baryumverbindungen, namentlich das Schwefelbaryum, zeigen starke Fluoreszenzerscheinungen und finden daher Verwendung in der Fabrikation von Leuchtfarben. Unter gewissen Umständen, namentlich wenn sie mit einem grossen Überschuss von Uranverbindungen behandelt worden waren, zeigen die aus der Mischung oder der Schmelze wieder isolirten Baryumsalze die Eigenschaft der Radioaktivität, d. h. sie senden, unabhängig von der ihnen etwa eigenen Fluoreszenz, sehr eigentümliche Strahlen aus, welche für das Auge nicht direkt wahrnehmbar sind, aber die Eigenschaft besitzen, Baryumplatincyanoxyd und andere stark fluorescente Körper zum Leuchten zu bringen (Becquerel). Diese Radiumstrahlen durchdringen schwarzes Papier und selbst dünne Metallschichten; sie wirken auf die photographische Platte. Dafs diese Radiumstrahlen durch einen besonderen, dem Baryum in seinen chemischen Eigenschaften sehr nahestehenden Grundstoff, das Radium, veranlaßt werden (Curie), ist nach den Untersuchungen von Lengyel sehr unwahrscheinlich. Vermutlich liegen die Verhältnisse so, dafs sehr geringe Mengen bekannter Substanzen imstande sind, durch ihre Anwesenheit dem Baryum diese höchst merkwürdigen Eigenschaften zu verleihen. Ähnliche Verhältnisse sind beim Thor (s. dieses) bekannt. Anwendung.  
Leuchtfarben.  
Radioaktivität.

## Strontium, Sr.

Atomgewicht  $\text{Sr} = 86,95$ . Spezifisches Gewicht 2,5.

Vor-  
kommen.

Das Strontium kommt in der Natur viel seltener als das Baryum vor. Als Karbonat begleitet es das Calcium (im Aragonit, Kalkspat, Emmonit) und kommt auch als selbständiges Mineral (Strontianit) vor. Sein Sulfat führt den mineralogischen Namen Cölestin, begleitet auch in isomorpher Mischung den Schwerspat (Barytocölestin). Auch die aus Calciumsulfat bestehenden Mineralien enthalten jedoch nicht selten Spuren von Strontium.

Strontium-  
metall,  
Oxyde,  
Hydroxyde.

Strontiummetall ist etwas leichter schmelzbar als Baryummetall und von heller Farbe, wie Calciummetall. Strontiumoxyd  $\text{SrO}$  kann in Würfeln vom spezifischen Gewicht 4,75 krystallisirt erhalten werden und hat geringere Neigung, unter Bildung des Superoxyds  $\text{SrO}_2$  Sauerstoff zu absorbiren, als die entsprechende Baryumverbindung. Strontiumhydroxyd  $\text{Sr(OH)}_2$  ist in heissem Wasser leichter, in kaltem Wasser schwerer löslich als Baryumhydroxyd [bei  $0^\circ$  lösen 100 g Wasser 1 g, bei  $100^\circ$  42 g des krystallisirten Hydroxyds  $\text{Sr(OH)}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$ , welches dem krystallisirten Barythydrat analog zusammengesetzt ist, aber viel leichter verwittert]. Auch das Strontiumsuperoxydhydrat  $\text{Sr(OH)}_4 + 6 \text{H}_2\text{O}$  ist dem Baryumsuperoxydhydrat analog zusammengesetzt und isomorph. Strontiumhydroxyd  $\text{Sr(OH)}_2$  unterscheidet sich übrigens von dem Baryumhydroxyd auch dadurch, daß es beim heftigen Glühen unter Luftabschluß Wasser verliert und in Strontiumoxyd  $\text{SrO}$  übergeht.

Strontium-  
nitrat.

Strontiumnitrat  $\text{Sr(NO}_3)_2$  bildet groÙe, farblose, durchsichtige, in Wasser leicht lösliche reguläre Oktaëder; bei niederer Temperatur aus Auflösungen sich ausscheidend, krystallisirt es in anderer Form mit 4 Molekülen Krystallwasser. Durch Zusatz von Salpetersäure wird es aus seiner wässerigen Lösung gefällt.

Cölestin.

Strontiumsulfat  $\text{SrSO}_4$  bildet das unter dem Namen Cölestin bekannte Mineral, welches in ausgezeichnet schönen rhombischen Säulen in Sicilien, aber auch anderwärts vorkommt. Beim Versetzen von Strontiumsulfatlösungen mit Schwefelsäure, mit Gypswasser oder anderen Sulfatlösungen fällt es je nach der Konzentration mehr oder weniger schnell. Es löst sich in 6900 Teilen kalten, 9640 Teilen heissem Wassers, schwerer in Schwefelsäure, viel leichter in Salpetersäure oder Salzsäure.

Chlor-  
strontium.

Chlorstrontium  $\text{SrCl}_2$  ist sehr leicht löslich, krystallisirt in zerfliesslichen Prismen mit 6 Molekülen Krystallwasser.

Strontianit.

Strontiumkarbonat  $\text{SrCO}_3$  findet sich in geraden, rhombischen Säulen oder krystallinischen Massen von strahliger Textur als Strontianit vorzugsweise bei Strontian in der Grafschaft Argyleshire (Schottland) und fällt aus Strontiansalzlösungen durch gleichzeitigen Zusatz von Ammoniak und Ammoniumkarbonat als weisses Pulver.

Anwen-  
dungen.

Die Hauptverwendung der Strontiumsalze findet in der Zuckerindustrie statt, da das Strontiumhydroxyd sich mit Rohrzucker zu schwer-

löslichen, krystallisirenden Verbindungen vereinigt, welche zur Abscheidung des Zuckers aus nicht mehr krystallisirbaren Melassen dienen und durch Kohlensäure wieder zersetzt werden. Wegen ihrer Eigenschaft, die Flamme brennender Körper purpurrot zu färben, werden die Strontiumsalze, namentlich aber Strontiumnitrat, auch in der Feuerwerkerei angewandt. Das sogenannte rote bengalische Feuer ist meist ein Gemenge von 56 g Strontiumnitrat, 24 g Schwefelblumen (oder Schellack) und 20 g Kaliumchlorat. Rotes Feuer.

## Calcium, Ca.

Atomgewicht  $\text{Ca} = 39,76$ . Schmelzpunkt  $760^\circ$ . Specifisches Gewicht 1,6. In seinen Salzen zweiwertig.

Die Verbindungen des Calciums sind außerordentlich verbreitet; Vor-  
kommen. nächst dem Aluminium und Eisen ist es dasjenige Metall, welches in der größten Menge in der Erdrinde vorkommt (S. 52). Namentlich Calciumkarbonat und Calciumsulfat bilden in ihren verschiedenen mineralogischen Formen ganze Gebirge. Calciumsalze sind ferner ein Bestandteil der Asche von pflanzlichen und tierischen Substanzen, und finden sich in den Schalen der Schalthiere, den Muscheln, den Eierschalen, den Knochen in reichlicher Menge.

Calcium bildet sich bei der Reduktion des Calciumoxyds mit Kohle bei Darstellung. sehr hoher Temperatur (Temperatur des elektrischen Ofens), läßt sich aber auf diese Weise nicht darstellen, da es sich mit überschüssigem Kohlenstoff sofort zu Calciumcarbid verbindet. Es wurde von Bunsen auf elektrolytischem Wege zuerst rein dargestellt; man erhält es aber auch durch Einwirkung von Natrium auf Jodcalcium bei hoher Temperatur und in geschlossenen Gefäßen; beim Erkalten kommen aus dem überschüssigen Natrium kleine kompakte Krystalle von Calcium, die mit Hülfe von Alkohol isolirt werden (Moissan). Durch starkes Erhitzen eines Gemenges von Chlorcalcium, Zink und Natrium erhält man eine Legirung von Calcium und Zink, aus welcher das Zink abdestillirt werden kann.

Reines Calcium ist silberweiß, besitzt vollkommenen Metallglanz, die Eigen-  
schaften. Härte des Kalkspats und einen hackigen, etwas körnigen Bruch. Nach Lengyel hat das Metall bei  $18^\circ$  die Dichte 1,554. Es ist sehr duktil, läßt sich zu dünnen Platten aushämmern, zu Drähten ausziehen, schneiden und feilen. In trockener Luft hält es sich lange Zeit unverändert, in feuchter bedeckt es sich mit einer Oxydschicht. Es zersetzt das Wasser bereits bei gewöhnlicher Temperatur, schmilzt in der Rotglut und oxydirt sich, an der Luft erhitzt, mit lebhafter Feuererscheinung. Auch im Chlor-, Brom-, Jod- und Phosphordampf verbrennt es. Von verdünnten Mineralsäuren wird es leicht gelöst; von konzentrirter Salpetersäure aber nicht angegriffen; mit Quecksilber in einer Kohlendioxydatmosphäre zusammengerieben, liefert es ein krystallinisches Amalgam.

Das Atomgewicht des Calciums ist noch nicht mit äußerster Genauigkeit bekannt; während die älteren Bestimmungen von Erdmann und Marchand gleich den noch früheren von Berzelius, sowie von Dumas und von Marignac höhere Werte ergeben hatten, berechnet Herzfeld aus seinen neuen Versuchen (1897) das Atomgewicht  $\text{Ca} = 39,67$ . Atomge-  
wicht des  
Calciums.



## Verbindungen des Calciums mit Sauerstoff und mit Wasserstoff.

Calcium-  
oxyd.

Beim Verbrennen von Calcium bildet sich ausschließlich ein Calciummonoxyd  $\text{CaO} = 55,64$ , welches beim Erhitzen bei keiner Temperatur mehr Sauerstoff aufnimmt. Im elektrischen Ofen wird es bei  $2500^\circ$  krystallinisch, schmilzt bei etwa  $3000^\circ$  zu einer beweglichen Flüssigkeit und verdampft erst bei noch höherer Temperatur. Das Calciumoxyd ist also ein hervorragend glühbeständiger Körper. Man stellt es durch Glühen von reinem Calciumkarbonat dar, welches Kohlendioxyd weit leichter abgibt, als das Strontiumkarbonat oder gar das Baryumkarbonat (vgl. S. 523 und 535). Trotzdem bedarf es eines hohen und anhaltenden Erhitzens, um auf diese Art ein ganz kohlenstoffsaurefreies Calciumkarbonat zu gewinnen; die Umwandlung wird aber außerordentlich erleichtert und beschleunigt durch die Anwesenheit von Reduktionsmitteln.

Technisch gewinnt man daher das Calciumoxyd durch Erhitzen von Calciumkarbonat (Kalkstein, Marmor, Muschelkalk, Austernschalen) bei Gegenwart brennender Kohle. In dem heißesten Teile der Kalköfen wird dabei das durch Dissociation entstehende Kohlendioxyd sofort zu Kohlenoxyd reduziert, welches in dem oberen Teile des Ofens wieder zu Kohlendioxyd verbrennt und dabei zur Vorwärmung des Gemisches von Kalkstein und Kohle dient.

Gebrannter  
Kalk.

Der so erhaltene gebrannte Kalk oder gebrannte Marmor ist eine weiße, erdige, im Gebläsefeuer unschmelzbare und unveränderliche Masse von kaustischem Geschmack und alkalischer Reaktion, zieht aus der Luft Kohlensäure und Wasser an, wobei kompakte Stücke zu einem feinen Pulver zerfallen. Nach Herzfeld wird aber auch reiner kieselsäurefreier Kalk schon gegen  $1650^\circ$  durch Zusammensintern porzellanartig und damit gegen Luft und Wasser ziemlich widerstandsfähig.

Calcium-  
superoxyd.

Ein Calciumsuperoxyd  $\text{CaO}_2$  von sehr geringer Beständigkeit kann durch Entwässern seines Hydrats bei  $130^\circ$  oder durch längeres Erhitzen von Calciumkarbonat im Sauerstoffstrom bei etwa  $600^\circ$  erhalten werden.

Calcium-  
hydrür.

Während nach Cl. Winkler Calcium nur ein Atom Wasserstoff bindet, hat Moissan ein Calciumhydrür  $\text{CaH}_2$  beschrieben, welches durch direkte Vereinigung des Metalles mit Wasserstoff bei Rotglühhitze entstehen soll. Dieses Hydrür ist eine weiße Masse, hat die Dichte 1,7 und zeigt im geschmolzenen Zustande einen krystallinischen Bruch.

Calcium-  
hydroxyd.

Gebrannter Kalk erhitzt sich sehr heftig, wenn er mit Wasser übergossen wird, indem er sich mit dem Wasser zu Calciumhydroxyd (Kalkhydrat) vereinigt, und dabei zu einem weißen Pulver zerfällt. Das so erhaltene Calciumhydroxyd  $\text{Ca(OH)}_2 = 73,52$  bildet ein zartes, weißes Pulver, schmeckt kaustisch, reagiert alkalisch und verliert Wasser erst in der Glühhitze. In Wasser ist das Kalkhydrat, wenn gleich schwierig, löslich. Die wässrige Auflösung, die den Namen Kalkwasser führt, schmeckt und reagiert alkalisch und zieht aus der Luft Kohlensäure an, wobei sich der darin aufgelöst gewesene Kalk

Kalkwasser.

als unlösliches kohlensaures Calcium niederschlägt und reines Wasser zurückbleibt. Das Kalkwasser muß daher in wohlverschlossenen Gefäßen aufbewahrt werden. Wird bei der Bereitung des Kalkhydrats mehr Wasser zugegossen, als zur Bildung des Hydroxyds erforderlich ist, so entsteht ein weißer Brei, die Kalkmilch; in der Ruhe setzt sich daraus ungelöstes Calciumhydroxyd ab und die darüber stehende Flüssigkeit ist Kalkwasser. Das Kalkhydrat ist ein wesentlicher Bestandteil des Mörtels und wird daher im Großen dargestellt. Diese Darstellung wird das Löschen des Kalkes, und das so gewonnene Kalkhydrat gelöschter Kalk genannt. Kalkmilch dient als eine der billigsten basischen Substanzen zu außerordentlich mannigfaltigen Zwecken der chemischen Technik, so z. B. zur Wasserreinigung (S. 127), sowie zur Isolirung organischer Säurefarbstoffe aus ihren schwefelsauren Lösungen. Durch Neutralisation mit Kalkmilch fällt aus solchen Lösungen die Schwefelsäure in Form von Gyps (S. 527) heraus, während die organischen Farbstoffe als Kalksalze in Lösung bleiben.

Gehalt der Kalkmilch an Ätzkalk.

Grad Baumé	Gewicht von 1 Liter g	Ca O im Liter g	Grad Baumé	Gewicht von 1 Liter g	Ca O im Liter g
1	1007	7,5	20	1162	206
5	1037	46	25	1210	268
10	1075	94	30	1263	339
15	1116	148			

Das Calciumsuperoxydhydrat  $\text{Ca(OH)}_2$  krystallisirt, wie die entsprechenden Verbindungen des Baryums und des Strontiums, mit 6 Molekülen Krystallwasser und wird aus Wasserstoffsuperoxyd oder Natriumsuperoxyd mit Kalkwasser erhalten.

Verbindungen des Calciums mit den übrigen Metalloiden.

Calcium verbindet sich bei Rotglut sehr lebhaft mit Stickgas unter Bildung eines hellbraunen Calciumnitrids  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  vom specifischen Gewicht 2,63, welches sich mit Wasser in Ammoniak und Calciumhydroxyd zersetzt:



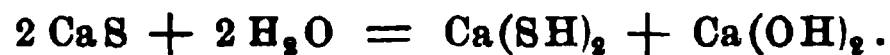
Mit diesem Calciumnitrid  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  darf nicht das Stickstoffcalcium  $\text{CaN}_2$  verwechselt werden, welches durch Neutralisation von Stickwasserstoffsäure mit Calciumkarbonat erhalten wird.

Das Calciumnitrat  $\text{Ca(NO}_3)_2$  haben wir bereits als Trockenmittel für Stickoxyde kennen gelernt (S. 174). Es ist in der That äußerst hygroskopisch und zerfließlich, in Wasser und in Alkohol sehr leicht löslich. Man erhält es durch Neutralisation von Salpetersäure

mit Calciumkarbonat; aus der sehr stark eingeeengten Lösung krystallisiert es in der Kälte monoklin mit 4 Molekülen Krystallwasser.

Schwefelcalcium.

Schwefelcalcium  $\text{CaS}$  erhält man durch Glühen von schwefelsaurem Calcium mit Kohle, oder durch Glühen von Kalk in Schwefelwasserstoffgas als eine gelblichweiße, erdige Masse von hepatischem Geschmack, welche in Wasser als solche nicht löslich ist, sondern sich, damit behandelt, in der Art umsetzt, daß Calciumhydrosulfid  $\text{Ca}(\text{SH})_2$  und Calciumhydroxyd gebildet werden, von denen ersteres sich in Wasser auflöst:



Das Schwefelcalcium leuchtet im Dunkeln, wenn es einige Zeit dem Sonnenlichte ausgesetzt war (vergl. bei Baryum S. 523); im elektrischen Ofen ist es schmelzbar und krystallisiert aus dem Schmelzflusse im kubischen System. Die Dichte der Krystalle beträgt 2,8.

Calciumhydrosulfid.

Calciumhydrosulfid (Calciumsulfhydrat) erhält man auch durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in Kalkmilch. Die Lösung desselben besitzt die merkwürdige Eigenschaft, die Haare derart anzugreifen, daß sie leicht von der Haut abgestrichen werden können. Diese Verbindung ist neben Schwefelarsen der wirksame Bestandteil des sogenannten *Rhusma*, einer salbenartigen Masse, welche bei den Orientalen zur Entfernung von Bart- und Kopfharen ohne Anwendung des Messers gebraucht wird.

Rhusma.

Fünffach-Schwefelcalcium.

Fünffach-Schwefelcalcium  $\text{CaS}_5$  wird neben Calciumthiosulfat beim Kochen von Calciumhydroxyd und überschüssigem Schwefel mit Wasser erhalten. Die gelbrote Lösung dient zur Bereitung des Wasserstoffpersulfids (S. 261).

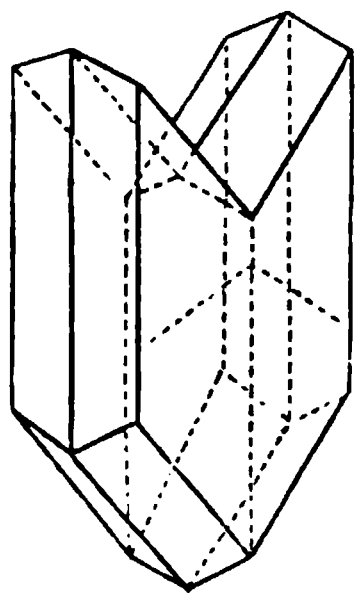
Calciumsulfid.

Calciumsulfid  $\text{CaSO}_3$  ist ein unlösliches Salz, welches mit 2 Molekülen Wasser krystallisiert; seine Lösung in schwefliger Säure, das Calciumdisulfid  $\text{CaH}_2(\text{SO}_3)_2$ , findet technische Verwendung als Antiseptikum, z. B. in der Stärkefabrikation.

Calciumsulfat.

Calciumsulfat  $\text{CaSO}_4$  findet sich in der Natur namentlich in Begleitung des Steinsalzes in kompakten rhombischen Krystallen als

Fig. 248.



Gypszwilling.

Anhydrit und kann durch Zusammenschmelzen von 100 g Kaliumsulfat mit 500 g wasserfreiem Chlorcalcium künstlich erhalten werden. Die gewöhnliche Form, in der man das Calciumsulfat durch doppelte Umsetzung erhält, ist aber diejenige, welche in der Natur als Gyps (Gypsspat, Selenit, Lapis specularis, Marienglas, Fraueneis, Fasergyps, Alabaster, Gypsstein) in großen monoklinen Krystallen vorkommt, die häufig Zwillingsbildung zeigen (Figur 248) und die Zusammensetzung  $\text{CaSO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$  besitzen. Der Gyps bildet sich, sobald lösliche Kalksalze mit löslichen Sulfaten oder mit freier Schwefelsäure zusammenkommen,

und entsteht als nahezu wertloses Nebenprodukt bei vielen chemischen Prozessen in der Industrie (z. B. in der Farbentechnik beim Neutralisieren von Sulfurierungsmassen mit Kalkmilch). 1 kg Wasser löst bei  $0^\circ$  und ebenso bei  $100^\circ$  kaum 2 g Gyps, bei  $35^\circ$  aber gegen

$2\frac{1}{2}$  g, so daß bei dieser Temperatur ein Löslichkeitsmaximum besteht. Beim Erhitzen auf  $110^{\circ}$  verliert der Gyps  $1\frac{1}{2}$  Moleküle Krystallwasser und geht in den Körper  $2\text{CaSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  über, welcher nach Hoppe-Seyler auch durch Erhitzen von Gyps mit Wasser unter Druck bei  $150^{\circ}$  in seidenglänzenden feinen Nadeln erhalten werden kann. Diese Verbindung, die häufig im Kesselstein der Dampfkessel vorkommt, nimmt in fein gepulvertem Zustande in der Kälte unter spontaner Erwärmung ziemlich rasch wieder Wasser auf und geht in harte Gypsmassen über. Der gebrannte Gyps findet daher vielfache technische Verwendung zu Abgüssen und Stuckarbeiten, die aber der dauernden Einwirkung von Wasser nicht widerstehen, wenn sie nicht mit Paraffin oder ähnlichen wasserunlöslichen Substanzen getränkt werden.

Die Technik der Stuckaturarbeiten ist im allgemeinen die, daß man die Vorlagen mit einer elastisch erstarrenden warmen Leimmasse umgießt. Nach dem Erkalten wird die Leimmasse zerschnitten, aus einander gebogen, die Vorlage herausgenommen und die so entstandene Hohlform mit frisch angerührtem Gypsbrei gefüllt. Stuckaturarbeiten.

Erhitzt man den Gyps beim Brennen zu hoch, so verliert er auch das letzte halbe Molekül Wasser; das so entstandene ganz wasserfreie Calciumsulfat geht mit Wasser nur sehr langsam wieder in Gyps über und ist daher zu Stuckaturarbeiten untauglich (toddgebrannter Gyps). Toddgebrannter Gyps.

Calciumsulfat bildet mit Kaliumsulfat und namentlich mit Rubidiumsulfat sehr beständige schwer lösliche Doppelsalze. Ähnliche Doppelsalze spielen bei der Herstellung des Hartmarmors eine Rolle. Dieser Kunststein wird gewonnen, indem man Gypssteinblöcke in bearbeitetem Zustande brennt und dann in einer Lösung von Kaliumdisulfit  $\text{KHSO}_3$  liegen läßt, wodurch sie eine große Härte und hohe Politurfähigkeit gewinnen. Doppelsalze des Calciumsulfats.  
Hartmarmor.

Chlorcalcium erhält man durch Auflösen von kohlensaurem Calcium in Salzsäure als Rückstand bei der Bereitung des Kohlendioxyds (S. 394). Chlorcalcium.

Von der bei der Kohlensäureentwicklung aus Marmor und roher Salzsäure hinterbleibenden Lauge, welche mit überschüssigem Marmor nicht mehr reagiert, wird 1 Liter erwärmt, mit Kalkmilch aus 35 g Ätzkalk in einem 2 Liter fassenden eisernen Topfe gefällt und nach dem Aufkochen der stark alkalisch reagierenden Flüssigkeit filtriert. Das Filtrat versetzt man mit Salzsäure bis zur stark sauren Reaktion und verdampft es unter Nachgießen in einer nur  $\frac{1}{2}$  Liter fassenden Porzellanschale auf dem Gasofen. Sobald sich eine Salzhaut bildet, macht man die Flammen kleiner, giebt etwas rauchende Salzsäure zu und läßt ohne Umrühren ruhig stehen, so daß die Masse erst im Laufe von vier bis fünf Stunden völlig trocken wird. Nun löst man mit Hilfe eines Messers das poröse Chlorcalcium vorsichtig von der Schale los, zerschlägt die großen Stücke noch heiß in einer angewärmten Reibschale, sortiert die Stückchen möglichst rasch nach ihrer Korngröße mittels einiger Siebe von 1 bis 5 mm Maschenweite und füllt sie sofort in gut schließende Präparatenfläschchen ein.

Das so erhaltene wasserfreie Chlorcalcium bildet eine weiße poröse Masse von bitterlich-scharfem Geschmack, welche in der Glühhitze schmilzt, dann durchscheinend wird und beim Glühen an der

Luft etwas Salzsäure verliert, so daß dann die Lösung alkalisch reagiert. Das Chlorcalcium zieht sehr rasch Feuchtigkeit an der Luft an und zerfließt. Wegen dieser wasserentziehenden Kraft wird es zum Trocknen von Gasen und zum Entwässern von Flüssigkeiten angewendet.

Bei dem Auflösen des Chlorcalciums in Wasser findet beträchtliche Erhitzung statt. Dampft man die Lösung vorsichtig ab, so krystallisiert  $\text{CaCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  in hexagonalen, oft gestreiften, sechseitigen Säulen. Diese Krystalle lösen sich unter starker Kälteerzeugung in Wasser und geben beim Vermischen mit Schnee eine Kälte von  $-48^\circ$ . Die Gefrierpunktserniedrigung, welche das Wasser durch Lösen von Chlorcalcium erfährt, ist nicht proportional der Menge des zugegebenen wasserfreien Salzes, sondern bei konzentrierten Lösungen unverhältnismäßig viel größer. Dagegen stimmen die Versuchsergebnisse mit der Annahme, daß sich in den Lösungen das krystallisierte Salz  $\text{CaCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  befindet. Die molekulare Gefrierpunktserniedrigung (S. 68 und Schlußkapitel) sinkt beim Verdünnen der Lösung und erreicht bei etwa  $\frac{3}{4}$  Prozent  $\text{CaCl}_2$  ein Minimum. Bei äußerst verdünnten Lösungen steigt sie wieder an, vielleicht infolge von Ionen-spaltung (S. 38). Beim Erhitzen verlieren die Krystalle des Chlorcalciums ihr Krystallwasser vollständig.

Calcium-  
oxychlorid.

Ein Calciumoxychlorid  $\text{Cl}-\text{Ca}-\text{O}-\text{Ca}-\text{OH} + 7\text{H}_2\text{O}$  scheidet sich beim Erkalten der alkalischen Lauge von der Chlorcalciumdarstellung mitunter in langen, durchsichtigen, nicht luftbeständigen Prismen ab.

Calcium-  
hypochlorit.

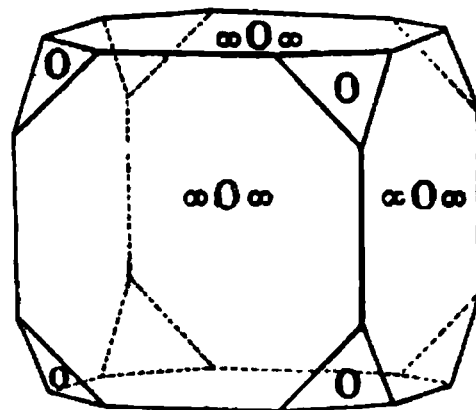
Das Calciumhypochlorit  $\text{Ca}(\text{OCl})_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  wird durch starkes Abkühlen einer konzentrierten wässerigen Chlorkalklösung in federförmigen Krystallen erhalten. Es bildet den wirksamen Bestandteil des Chlorkalks oder Bleichkalks, welcher eine ausgedehnte technische Anwendung zur Desinfektion, als Oxydationsmittel, zur Bleicherei, zur Darstellung von Sauerstoff (S. 91), von Chlorgas (S. 274), von unterchloriger Säure (S. 285), von Stickgas (durch Erwärmen mit Ammoniak) findet. Mit mehr oder minder zweckmäßigen Beimengungen versehen, dient er auch zur Reinigung des technischen Acetylgases (S. 413). Chlorkalk wird dargestellt durch Sättigen von schwach feuchtem Calciumhydroxyd mit Chlorgas in besonderen hölzernen, mit Blei ausgekleideten Kammern (Chlorkalkkammern). Seine Prüfung geschieht durch Bestimmung des daraus erhältlichen Chlor- oder Sauerstoffgases; guter Chlorkalk enthält 25 bis 44 Prozent wirksames Chlor. Außer Calciumhypochlorit nimmt man im Chlorkalk basisches Hypochlorit  $\text{HO}-\text{Ca}-\text{OCl}$  und die Verbindung  $\text{Cl}-\text{Ca}-\text{OCl}$  an; ferner ist im Chlorkalk stets Chlorcalcium  $\text{CaCl}_2$  und meist auch Calciumoxychlorid enthalten. Chlorkalk läßt sich nur in geschlossenen Gefäßen unverändert aufbewahren, da er durch die Kohlensäure der Luft bereits gespalten wird (vergl. S. 286).

Chlorkalk.

Fluorcalcium  $\text{CaF}_2$  findet sich in der Natur als Flussspat in wohl ausgebildeten Krystallen des regulären Systems (Figur 249) oder in derben, dichten Massen, teils farblos durchsichtig und von lebhaftem Glasglanze, teils undurchsichtig oder nur durchscheinend und von mannigfachen Fluoreszenzfarben. Fluorcalcium findet sich auch als Bestandteil der Knochen und des Zahnschmelzes, auch in gewissen Mineralwässern, wie z. B. im Karlsbader, hat man geringe Mengen davon nachgewiesen.

Fluor-  
calcium.

Fig. 249.



Flussspat.

Künstlich erhält man Fluorcalcium durch Fällung eines löslichen Calciumsalzes mit einem löslichen Fluormetall, oder durch Behandlung von kohlensaurem Calcium mit wässriger Flusssäure als weißes körniges Pulver. Fluorcalcium dient als Ausgangspunkt für die Darstellung aller übrigen Fluorverbindungen und wird als Flussmittel bei der Verhüttung von Erzen angewandt.

Phosphorcalcium  $\text{CaP}$  befindet sich in dem dunkeln, harten, regenbogenfarbig schillernden Produkte, welches man beim Glühen von Ätzkalk im Phosphordampf erhält; es dient zur Darstellung von flüssigem Phosphorwasserstoff (S. 340). Den Bildungsvorgang giebt Thénard durch folgende Gleichung wieder:

Phosphor-  
calcium.

Zu einem etwa  $6\frac{1}{2}$  cm breiten und 12 cm hohen Tiegel aus dichtem, schwer schmelzbarem Thon lasse man aus 2 mm starkem Eisenblech einen runden Deckel schneiden, der in der Mitte eine kreisrunde Öffnung von 2,5 cm Durchmesser besitzt, in welche ein 30 cm langes Eisenrohr passt. An dem oberen Ende dieses Eisenrohres befestigt man ein nur wenig dünneres, dünnwandiges Glasrohr von 15 cm Länge<sup>1)</sup>. Nachdem man dieses Eisenrohr senkrecht in den Tiegel gestellt hat, füllt man letzteren mit 100 g gebranntem Marmor in haselnufsgrossen Stückchen, setzt den Deckel auf und erhitzt im Rößler'schen Glühofen (S. 431). Nachdem der Tiegel zum Rotglühen gekommen ist, wirft man 65 g Stangenphosphor in sorgfältig abgetrockneten Stücken von je 5 bis 10 g Gewicht durch das Glasrohr ein. Sofort nach dem Einwerfen jedes Stückes Phosphor verschließt man das Glasrohr mit einem mit Handgriff versehenen Kork. Die Einwirkung des Phosphors auf den Kalk giebt sich jedesmal dadurch kund, daß aus dem Schornsteine des Ofens etwas Phosphorpentoxyd in Form einer weißen Rauchwolke entweicht. Bleibt die Reaktion aus, so hebt man das Eisenrohr ein wenig in die Höhe, um dem Phosphor den Eintritt in den Tiegel zu ermöglichen. Während anfangs nur minimale Mengen von Phosphor der Reaktion entgehen, zeigt sich das

<sup>1)</sup> Zu diesem Zwecke wickelt man um das Glasrohr etwas dünne Asbestschnur und dreht dieselbe in das Eisenrohr ein, nachdem man den Asbest vorher mit Wasserglas befeuchtet hat. Die Fugen werden mit einem brei förmigen Gemisch von gepulvertem Braunstein und Wasserglas verstrichen und bei gelinder Wärme getrocknet. — Das Glasrohr muß eine genügende Weite besitzen, um den Phosphorstangen bequem den Durchgang zu ermöglichen.



Ende der Operation durch das Auftreten starken Qualms an. Dann löscht man die Flamme, hebt den Tiegel heraus und füllt das Produkt gleich nach dem Erkalten noch handwarm in ein gut schließendes Präparatenglas. Ausbeute 140 g.

Calcium-  
phosphate.

Tetra-  
calcium-  
phosphat.

Tricalcium-  
phosphat.

Dicalcium-  
phosphat

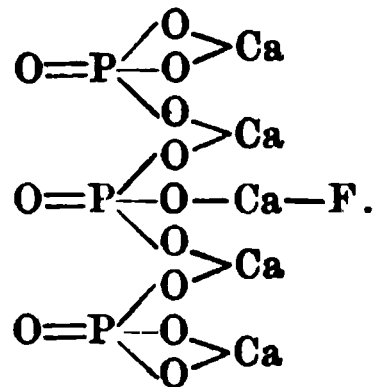
Mono-  
calcium-  
phosphat.

Die fünfbasische Orthophosphorsäure  $P(OH)_5$  (S. 330) bildet keine normalen Salze; wohl aber ist ein Calciumsalz bekannt, welches sich von der um ein halbes Molekül Wasser ärmeren achtbasischen Phosphorsäure  $(HO)_4P-O-P(OH)_4$  ableitet, deren Analogon die krystallisierte Arsensäure  $(HO)_4As-O-As(OH)_4$  ist (S. 360). Dieses achtbasische Calciumphosphat  $Ca_4P_2O_9$  krystallisiert aus dem Schmelzflusse sehr schön und bildet den Hauptbestandteil der Thomasschlacke (S. 333). Das Tricalciumphosphat  $Ca_3(PO_4)_2$  fällt beim Versetzen einer ammoniakalischen Chlorcalciumlösung mit Natriumphosphat; es bildet den Hauptbestandteil der Osteolithe, Koprolithe, Phosphorite und der Knochenasche; letztere besteht aus 80 Prozent Tricalciumphosphat und 20 Prozent Calciumkarbonat. Das Dicalciumphosphat  $CaHPO_4$  wird durch Chlorcalcium aus einer Lösung von Dinatriumphosphat am besten bei Gegenwart von etwas Essigsäure als in Wasser unlöslicher, in Ammoniumnitratlösung leicht löslicher krystallinischer Niederschlag von wechselndem Wassergehalt erhalten, der sich beim Kochen mit Wasser in Tricalciumphosphat verwandelt, indem das weniger schwer lösliche Monocalciumphosphat  $CaH_2(PO_4)_2$  in Lösung geht. Monocalciumphosphat wird im grofsen zu Düngezwecken, sowie zur Phosphorbereitung (S. 325) aus den natürlichen Calciumphosphaten durch Aufschliessen mit Schwefelsäure gewonnen, meist aber in ganz roher Form zusammen mit dem bei der Reaktion sich bildenden Calciumsulfat als Superphosphat in den Handel gebracht. Doppelsuperphosphat ist ein reineres, von der Hauptmasse des Gypses getrenntes Monocalciumphosphat. Reines Monocalciumphosphat ist löslich in Wasser und krystallisiert in Blättchen, die stark sauer reagieren.

Doppelsalze  
des Calcium-  
phosphats.

Apatit.

Doppelsalze des Calciumphosphats mit Fluorcalcium und mit Chlorcalcium treten in der Natur gesteinsbildend auf; für Landwirtschaft und Industrie haben namentlich die Floridaphosphate grofse Bedeutung erlangt. Das wichtigste dieser Doppelsalze ist der hexagonal krystallisierende Apatit  $Ca_5(PO_4)_3F$  (Figur 250), in dem das Fluor ganz oder teilweise durch Chlor vertreten sein kann. Dem Apatit kommt folgende Konstitutionsformel zu:



Arsen-  
calcium.

Ein Arsencalcium  $Ca_3As_2$  bildet sich beim Zusammenschmelzen von Calciumarseniat mit Kohle im elektrischen Ofen und dient zur Darstellung von Arsenwasserstoff, da es bereits durch Wasser leicht zersetzt wird (S. 361).

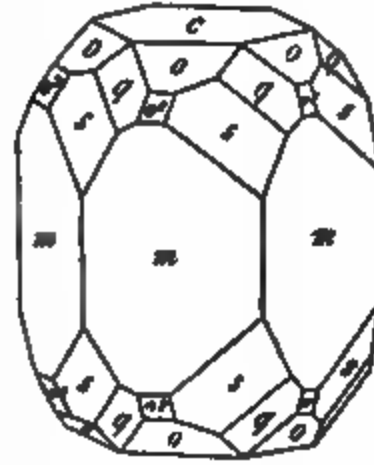


Calciumarseniat kommt als Pharmakolith  $\text{HCaAsO}_4 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  und als Haidingerit  $\text{HCaAsO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  in der Natur vor. Arsensaures Calcium.

Metaborsaures Calcium  $\text{Ca}(\text{BO}_2)_2$  findet sich als Borocalcit, der Boronatrocalcit enthält Calciumborat neben Natriumborat. Borsaures Calcium.

Das Calciumcarbid  $\text{CaC}_2$  ist neuerdings ein sehr wichtiges technisches Produkt geworden, welches zur Darstellung des als Intensivleuchtgas benutzten Acetylene dient (S. 412). Calciumcarbid.

Fig. 250.



Apatit.

Zur Darstellung im grofsen trägt man in den elektrischen Ofen ein inniges Gemenge von 100 kg gepulvertem Ätzkalk mit 60 kg trockenem Koksstaub schaufelweise in ziemlich kleinen Portionen ein; der Ofen mufs dabei durch eine Maschine mit Strom gespeist werden, welche gegen die auferordentlichen Schwankungen in der Leitfähigkeit und selbst gegen ein völliges Abreißen des Flammenbogens möglichst unempfindlich ist und einen konstanten Strom von grofser Intensität bei etwa 50 Volt Spannung liefert. Ganz reines Calciumcarbid ist farblos und durchsichtig wie Steinsalz (Moissan); auch das technische Produkt besitzt meist krystallinische Struktur, zeigt aber bunte Oberflächenfarben und bildet harte, undurchsichtige Stücke vom spezifischen Gewicht 2,3. Während es durch feuchte Luft und durch Wasser sofort zersetzt wird, greift konzentrierte Schwefelsäure das Produkt nicht an.

Zur Wertbestimmung des technischen Calciumcarbids dient der in Figur 251 dargestellte Apparat, welcher bei *a* mit 30 ccm Wasser, bei *n* mit Natronkalk und bei *c* mit 6,36 g des zu untersuchenden Calciumcarbids beschickt wird. Nachdem der Apparat gewogen worden ist, läst man die Carbidstückchen durch die aus ganz dünner Gummihaut bestehende Verbindung *g* allmählich in das Wasser einfallen (Fig. 252, a. f. S.), wobei eine Erhitzung durch äufere Kühlung mit Wasser vermieden wird. Das Acetylen gas entweicht, nachdem es die Carbidschicht *c* und schliefslich noch die Natronkalkschicht *n* durchstrichen hat, in völlig trockenem Zustande bei *a*; das Gewicht des Gases wird durch Zurück-

Gehaltsbestimmung des Calciumcarbids.

Verfahren von Erdmann und Unruh zur Wertbestimmung von Carbiden.

wägung des Apparates bestimmt (Erdmann und Unruh). Der in  $w$  zurückbleibende Kalkschlamm wird unter Anwendung von Phenolphthalein als Indikator mit Salzsäure titriert, wobei sich aus dem Überschuss an Alkalität die Menge des in dem technischen Carbid nie fehlenden freien Calciumoxyde berechnet. Nach vollendeter Titration saugt man den ungelösten Rückstand (Graphit, Sand, Silicium, Thonerde) ab und bringt ihn ebenfalls zur Wägung. Die Summe der Gewichte an Reincarbid, Ätzkalk und Rückstand ergibt 100 Proz. Enthält das technische Carbid Chlorcalcium, welches im Carbidofen mitunter als Flusmittel zugesetzt wird, so muß dessen Menge besonders bestimmt und den drei genannten Werten zugefügt werden, um auf 100 Proz. zu kommen.

Geschichte  
des Calcium-  
carbids.

Wöhler gewann 1862 Calciumcarbid aus Zinkcalcium mit Kohle. Die technische Darstellung des Calciumcarbides aus Kalk und Kohle im

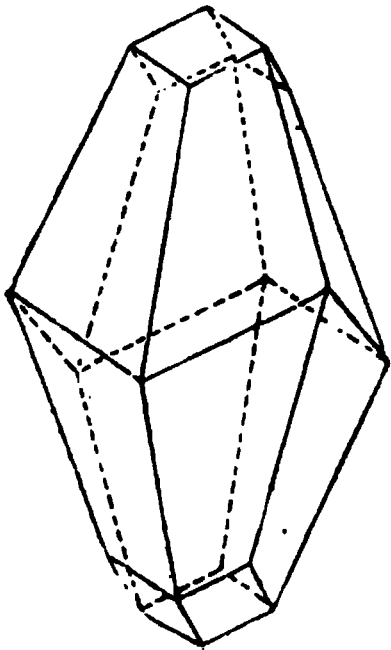
#### *Verfahren von Erdmann und Unruh zur Wertbestimmung von Carbiden.*

elektrischen Ofen wurde zuerst 1891 von Boehm in einem amerikanischen Patente beschrieben. Boehm wollte das Carbid nur als elektrischen Leiter verwenden; Willson bildete die gleiche Methode 1892 unabhängig aus und erkannte ihre Bedeutung für die Beleuchtungstechnik (S. 417). Die Produktion an Calciumcarbid ist in starkem Wachsen begriffen; im Jahre 1899 erreichte die Einfuhr in Deutschland bei einem Durchschnittspreis von 33 Pfennigen pro Kilogramm bereits einen Wert von 2 103 000 Mark. Im Jahre 1900 sank infolge Neugründung großer Carbidwerke in Norwegen, Finnland, Bosnien und Savoyen der Preis auf etwa 20 Pfennig pro Kilogramm, was der Acetylenindustrie im Konkurrenzkampfe mit dem Erdöl einen weiteren Vorteil sichert.

Calciumkarbonat  $\text{CaCO}_3$  ist in der Natur außerordentlich verbreitet und krystallisiert hexagonal hemiëdrisch als Kalkspat, der auch wegen seiner Doppelbrechung Doppelspat genannt wird (Figur 253 und 254), oder rhombisch als Aragonit (Figur 255). Gesteinsbildend tritt das Calciumkarbonat auf als Marmor, Urkalk, Kreide, Kalkstein, Tropfstein (in Tropfsteinhöhlen die sogenannten

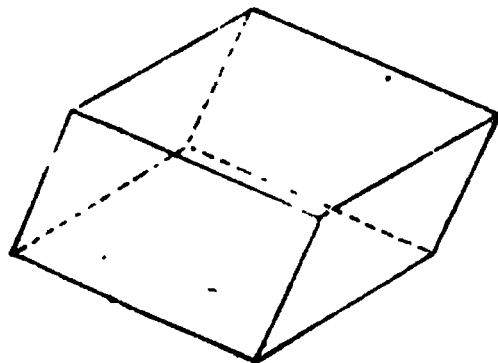
Calcium-  
karbonat.

Fig. 253.



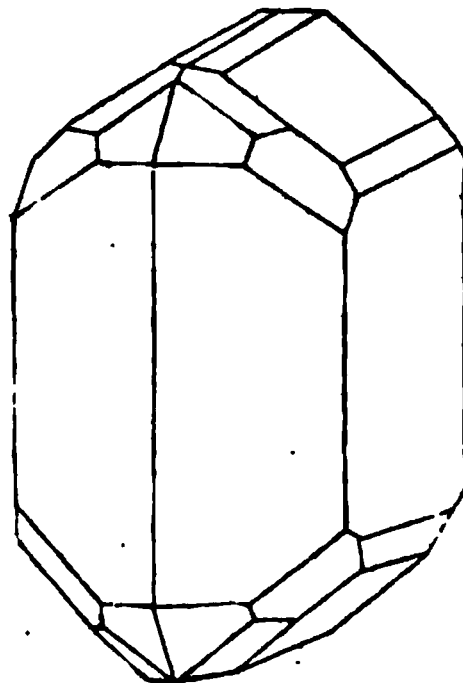
Kalkspatkrystall.

Fig. 254.



Spaltstück aus dem  
Kalkspat.

Fig. 255.



Aragonitkrystall.

Stalaktiten und Stalagmiten bildend), Kalksinter und Bergmilch. Alle diese Modifikationen haben entweder krystallinische Struktur oder sind, wie die Kreide, amorph.

Im Pflanzenreiche findet es sich stets in der Asche der Pflanzen, ist aber häufig erst aus der Verbrennung organischer Calciumsalze durch den Prozess der Einäscherung entstanden. Im Tierreiche ist es der vorwiegende Bestandteil der Muscheln-, Austern-, Eierschalen, der Perlen, Korallen, ferner des Skelettes der wirbellosen Tiere.

Reines Calciumkarbonat erhält man künstlich durch Fällern von Chlorcalciumlösung mit Ammoniumkarbonat unter Zusatz von Ammoniak als krystallinisches Pulver, welches im spezifischen Gewichte (2,72) mit dem Kalkspat übereinstimmt, während künstlicher Aragonit vom spezifischen Gewicht 2,95 sich beim Kochen von Calciumdikarbonatlösungen ausscheidet. Ein wasserhaltiges, sehr leicht verwitterndes Calciumkarbonat  $\text{CaCO}_3 + 5\text{aq}$  erhält man beim Stehen von Calciumdikarbonatlösungen in der Kälte. Aragonit entsteht bei gewöhnlicher Temperatur nie (Vater).

In der Hitze verliert das Calciumkarbonat Kohlendioxyd und geht in Calciumoxyd über (S. 526). Die Dissociationsspannung  $d$  (in nachfolgender Tabelle in Millimetern Quecksilber gemessen) ist lediglich abhängig von der Ofentemperatur  $t$ , unabhängig von der Menge des bereits gebildeten Calciumoxyds (Le Chatelier).

Disso-  
ciations-  
spannung  
des Calcium-  
karbonats.

$t$	$d$	$t$	$d$	$t$	$d$
547	27 mm	740	255 mm	812	753 mm
610	46 "	745	289 "	865	1333 "
625	56 "	810	678 "		

Calcium-  
dikarbonat.

Calciumkarbonat ist nahezu unlöslich in Wasser (ein Liter Wasser nimmt kaum 20 mg auf), aber löslich in kohlensäurehaltigem Wasser. Ein Liter Wasser löst bei 10°, wenn es unter gewöhnlichem Druck mit Kohlendioxyd gesättigt wird, 0,88 g, unter erhöhtem Druck bis zu 3 g Calciumkarbonat; solche Lösungen enthalten Calciumdikarbonat:



ein Salz, welches fast in jedem Quellwasser vorhanden ist und diesem seinen angenehmen erfrischenden Geschmack verleiht. Der Gaylussit ist das Natriumsalz  $\text{CaNa}_2(\text{CO}_3)_2 + 5 \text{H}_2\text{O}$ .

Calcium-  
silicid.

Siliciumdioxyd und Calciumoxyd, mit der berechneten Menge Kohlenstoff im elektrischen Ofen zusammengeschmolzen, ergeben ein krystallisiertes Calciumsilicid.

Calcium-  
silikat.

Von natürlichen Silikaten des Calciums ist in erster Linie der Wollastonit  $\text{CaSiO}_3$  zu erwähnen; wasserhaltige Silikate des Calciums sind der Xonaltit, Okenit, Pyrolit; Fluor, Kalium und Ammonium enthält ausserdem der Apophyllit (S. 194); Doppelsalze von Calciumsilikat und -borat kommen als Datolith und Botryolith vor. Ausserdem spielt das Calciumsilikat eine wesentliche Rolle in der Zusammensetzung des Glases. Beim Erkalten glasartig erstarrende Schmelzen geben die sauerstoffreichen Oxyde mehrerer Metalloide (Siliciumdioxyd, Borsesquioxyd, Phosphorpentoxyd, Arsenpentoxyd), wenn man in der Glühhitze Metalloxyde (Kali, Natron, Kalk, Baryt, Bleioxyd, Zinkoxyd) in ihnen auflöst. In der praktischen Wichtigkeit kommt aber kein anderes Glas dem Silikatglase gleich. Das gewöhnliche Fensterglas oder Flaschenglas ist eine amorphe Doppelverbindung von Calciumsilikat mit Natriumsilikat. Indessen haben auch die schwer schmelzbaren, kieselsäurereichen Kaligläser und die stark lichtbrechenden Bleigläser, welche zum grössten Teile aus Bleisilikat bestehen, eine erhebliche technische Wichtigkeit. Borsäure- und Phosphorsäuregläser werden zu optischen Zwecken verwandt.

Glasfabri-  
kation.

Das Glas ist ein Kunstprodukt, welches seinen hohen Wert in dem Leben der Kulturvölker seiner vollkommenen Durchsichtigkeit, seinen optischen Eigenschaften überhaupt und seiner grossen chemischen Beständigkeit verdankt. Zufolge ersterer Eigenschaft ist es zur Anfertigung von Trink- und anderen Geschirren, zu Fenstern hervorragend geeignet, seiner übrigen genannten Eigenschaften halber wird es zu optischen Instrumenten, Spiegeln und chemischen Utensilien angewendet. Für diese Zwecke ist es nicht allein seiner Durchsichtigkeit und Härte wegen unschätzbar, sondern namentlich auch deshalb, weil es durch Säuren und die meisten Flüssigkeiten so gut wie nicht angegriffen und bei hoher Temperatur so weich wird, dass es mit Leichtigkeit in jede gewünschte Form gebracht werden kann.

Verschie-  
dene Arten  
des Glases.

Die wichtigsten Glassorten sind das Fensterglas (sogenanntes grünes Glas), das Kaliglas, Spiegelglas, Krystallglas, Flint- und Crownglas, der Straß, das Email und die farbigen Gläser. Von diesen Gläsern besteht das schwer schmelzbare böhmische vorzugsweise aus Kalium- und Calciumsilikat; das Krystallglas aus Kalium- und Bleisilikat; das zu optischen Zwecken (Linsen u. dergl.) verwendete Flintglas ebenfalls aus Kalium- und Bleisilikat, während das Crownglas, ein ebenfalls zu optischen Zwecken verwendetes Glas, bleifrei ist und vorwiegend Kaliumsilikat enthält. Thal-

limumflintglas enthält statt des Kaliums eine äquivalente Menge Thallium und ist durch ein außerordentliches Dispersionsvermögen ausgezeichnet. Gleichzeitig ist es schwerer und härter, wie das gewöhnliche Flintglas. Straß ist ein zur Darstellung künstlicher Edelsteine dienendes Glas, welches im wesentlichen Kieselsäure, Borsäure, Blei, Kalium und Natrium enthält und, falls gefärbte Edelsteine nachgeahmt werden sollen, noch einen Zusatz von anderen Metalloxyden erhält. Email ist ein leichtflüssiges, bleihaltiges Glas. Bei dem sogenannten undurchsichtigen Email wird die Undurchsichtigkeit durch einen Zusatz von Zinnoxid bewerkstelligt. Auch das Milchglas ist ein in ähnlicher Weise durch Knochenasche undurchsichtig gemachtes Glas. Von den farbigen Gläsern, deren Zusammensetzung im allgemeinen die des gewöhnlichen Glases ist, wird das rote gewöhnlich durch einen Zusatz von Eisenoxyd, Kupferoxyd oder Gold, das gelbe durch Antimon- oder Uranoxyd, das grüne durch Kupferoxyd oder Chromoxyd, das blaue und violette durch Kobaltoxydul und Braunstein (Mangansuperoxyd) erzeugt.

Straß.

Email.

Farbige  
Gläser.

Man unterscheidet zwischen leicht und schwer schmelzbarem Glase. Die bleihaltigen Gläser sind die am leichtesten schmelzbaren; des-

Fig. 256.

halb und weil dieselben das Licht sehr stark brechen, finden diese Gläser vorzugsweise in der Optik Anwendung. Von den gewöhnlichen weißen

Fig. 257.

Fig. 258.

#### Offener Glashafen.

#### Geschlossene Glashäfen.

Gläsern ist das sogenannte Natronglas leicht schmelzbar, das böhmische Kaliglas dagegen das am schwierigsten schmelzbare, und es ist daher letzteres dem Chemiker, wo es sich um die Anwendung von Glasröhren, Retorten und dergleichen handelt, die längere Zeit einer starken Hitze ausgesetzt werden sollen, ganz besonders unentbehrlich. Auch durch Verwendung von Baryum- und von Zinksilikat sind neuerdings Fortschritte in der Herstellung von schwer löslichen Gebrauchsgläsern gemacht worden. Borsäurehaltige Gläser (S. 380) sind sehr widerstandsfähig gegen Temperaturschwankungen (Jenaer Geräteglas); das durch ein Borglasprisma erzeugte Sonnenspektrum zeigt blau gegen rot verkürzt. Umgekehrt wie die Borsäure wirkt Fluor, Kalium, Natrium auf die optischen Eigenschaften des Glases (achromatische Linsen-kombinationen).

Die gewöhnlichen Materialien zur Glasfabrikation sind Quarz oder Sand (Kieselerde), Pottasche, Soda oder Glaubersalz, — und Marmor, Kreide oder Kalkstein (Kalk). Bei der Verfertigung des Bleiglasses wird dem Glassatze Bleioxid zugesetzt. Diese Substanzen werden in bestimmten, je nach der Natur des zu erzielenden Glases wechselnden Verhältnissen innig gemengt und als sogenannter Glassatz in den Glashäfen (Figur 256 bis 258) auf den Glashütten zusammengeschmolzen. Es entsteht eine flüssige Masse, welche beim Erkalten alle Grade der Weichheit durchläuft, so daß sie sich gießen oder durch Blasen in jede beliebige Form bringen läßt. Die aus Glas gefertigten Gegenstände werden durch Gießen oder durch Blasen in die gewünschte Form gebracht. Bei der Fabrikation des weißen Glases wird dem Glassatze ein Oxydationsmittel, etwas Mangansuperoxyd, Salpeter oder

Arsenik zugesetzt, um das grün färbende Eisenoxydsilikat in helleres Eisenoxydsilikat zu verwandeln.

Geschichte  
des Glases.

Das Glas ist bereits seit den ältesten Zeiten bekannt; der Aufschwung der Glasfabrikation und seine allgemeine Anwendung datirt aber erst aus dem 16. Jahrhundert, wo in Venedig auf der Insel Murano noch heute bestehende Glashütten entstanden.

### Schlussbemerkungen über die alkalischen Erden.

Erkennung  
und Schei-  
dung der  
alkalischen  
Erden.

Die alkalischen Erden sind dadurch gekennzeichnet, daß ihre Salze nicht durch Ammoniak, wohl aber durch Ammoniumkarbonat bei Gegenwart von Ammoniak niedergeschlagen werden, in Form unlöslicher Karbonate. Sie werden als Sulfate zur Wägung gebracht; die Unlöslichkeit des Baryumsulfats gestattet, wenn man in verdünnter Lösung arbeitet, die Trennung des Baryums von dem Calcium sehr wohl; will man aber auch auf das seltene Strontium Rücksicht nehmen und alle drei alkalischen Erden neben einander bestimmen und erkennen, so führt man sie am besten in die Karbonate über, löst diese in Essigsäure und fällt durch Kaliumdichromat das in Wasser und Essigsäure ganz unlösliche gelbe Baryumchromat, welches direkt gewogen werden kann. Aus dem Filtrat fällt Schwefelsäure beim längeren Stehen Strontiumsulfat, welches an seiner hochroten Flammenreaktion leicht erkannt wird; Gyps bleibt in Lösung, falls die Menge des vorhandenen Calciums nicht gar zu groß und die Lösung gar zu konzentriert war. Schließlich fällt man den Kalk durch Ammoniumoxalat und bringt ihn nach starkem Glühen als Oxyd zur Wägung. Viel weniger exakt ist die noch vielfach übliche Trennung durch Behandlung der Chloride, dann der Nitrate mit Weingeist, bei welcher das Strontium, wenn es, wie gewöhnlich, nur in kleinen Mengen vorhanden ist, regelmässig übersehen wird.

Spektra der  
Erdalkalien.

Ein wichtiges Hilfsmittel für die Erkennung und Unterscheidung der Alkalierdmetalle ist ihr Verhalten in der Bunsenflamme, wobei sie charakteristische, schon mit bloßem Auge leicht unterscheidbare Farbenreaktionen liefern. Liegen die alkalischen Erden in Gestalt ihrer unlöslichen und sehr schwer flüchtigen Sulfate vor, so befeuchtet man

#### Wellenlängen der Spektrallinien der Erdalkalimetalle.

##### Calcium.

650) Linien.  
646) Linien.  
646—616 Bande.  
616 sehr helle, glänzende Linie.  
616—559 heller Lichtschein.  
559 sehr helle, glänzende Linie.  
423 scharfe Linie.

##### Strontium.

655 größte Helligkeit einer nach beiden Seiten abnehmenden Bande.  
641) Linien.  
639) Linien.  
639—613 fünf Banden.

604—600 glänzende Helligkeit eines nach beiden Seiten abnehmenden Lichtscheines.

461 scharfe Linie.

##### Baryum.

650 nach links an Helligkeit allmählich abnehmende Bande.  
620 größte Helligkeit einer Bande.  
554 sehr helle, scharfe, glänzende Linie.

554—493 drei nach rechts an Helligkeit stark zunehmende Banden.  
493 scharfe Linie.

##### Indium.

451) scharfe Linien.  
410) scharfe Linien.

100

Spuren der Erbschaft.

101

102

103

104





die Probe vor der Prüfung mit Salzsäure. Calcium giebt eine gelbrote, Strontium eine hochrote, Baryum eine grüne Flamme. Im Spektralapparate erhält man die auf beistehender Tafel IV wiedergegebenen Bilder, den alkalischen Erden ist hier noch das Spektralbild des Indiums zugesellt, welches erst später besprochen werden kann, da das Indium zu der Gruppe des Aluminiums gehört.

Die Verbindungen des Calciums, namentlich das Karbonat und Sulfat, waren seit den ältesten Zeiten bekannt; das Karbonat wurde auf Ätzkalk verarbeitet, zur Kaustizirung der Alkalien benutzt und z. B. bei den römischen Bauten ganz allgemein als Mörtel verwandt, in Mischung mit Quarzsand, welcher im Laufe der Jahrtausende zur Bildung erheblicher Mengen von Calciumsilikat Veranlassung gegeben hat, was die Härte dieser uralten Mörtelmassen noch erhöht. Auf die Barytverbindungen wurde man am Anfange des 17. Jahrhunderts besonders aufmerksam, nachdem der Schuhmacher Casciorolus in Bologna 1602 durch Reduktion des Schwerspats selbstleuchtendes Schwefelbaryum (*Lapis solis*, Bologneser Leuchtstein) dargestellt hatte; das Baryumsulfat machte den Hüttenleuten viele Schwierigkeiten, welche in dem specifisch schweren Minerale ein Metall witterten, aber ihre Schmelzkünste vergebens anwandten. Erst durch Scheele wurden die Barytsalze 1774, durch Klaproth die Strontiumsalze 1793 genauer charakterisirt; im Jahre 1808 versuchte Davy die entsprechenden Metalle elektrolytisch abzuscheiden, aber erst Bunsen gelang es 1855, alle drei Alkalierdmetalle auf diesem Wege in annähernd reinem Zustande zu erhalten.

Geschichtliches.

Bei den physiologischen Wirkungen, die durch Erdalkaliverbindungen veranlaßt werden können, sind die mechanischen Belästigungen, welche durch Aufnahme großer Mengen unlöslicher Salze (Schwerspat, Gyps) hervorgerufen werden, und ebenso die lokalen Ätzwirkungen, welche die alkalischen Oxyde und Hydroxyde verursachen, von den specifischen Giftwirkungen wohl aus einander zu halten. In erheblichem Grade kommen giftige Eigenschaften nur den Baryumsalzen zu, welche digitalisähnliche Wirkungen erzeugen (Gegengift: Natriumsulfat); unter besonderen Umständen können aber nach Lippmann auch die sonst als unschädlich geltenden Strontiumsalze Krankheitserscheinungen bei Menschen und Tieren hervorrufen, wobei außerordentlich große Verschiedenheit hinsichtlich der individuellen Empfindlichkeit bemerkbar wird. Zweifellos giftig sind auch diejenigen der organischen Chemie angehörenden zweisäurigen Basen, welche, wie das Diamid (S. 192), das Phenylendiamin, Benzidin, Tolidin, Anisidin, zwei Amidogruppen  $-NH_2$  enthalten. Alle diese Basen sind durch die Schwerlöslichkeit ihrer Sulfate ausgezeichnet und erinnern speciell an das Baryum auch darin, daß ihre Chloride meist in Alkohol sowie in überschüssiger Salzsäure sehr schwer löslich sind. Manche Menschen besitzen gegen diese Basen eine ähnliche Idiosynkrasie, wie sie bezüglich der Strontiumverbindungen beobachtet worden ist, während andere dagegen wenig empfindlich sind.

Physiologische Wirkungen der Erdalkalien.

Organische Analoga der alkalischen Erden: Diamid, Phenylendiamin, Benzidin.

Von den Salzen des Hydrazins  $N_2H_4$  ist das Hydrazinsulfat  $N_2H_4SO_4$  besonders charakteristisch; seine Darstellung ist bereits beschrieben (S. 192).

Salze des Hydrazins.

Stickstoff-  
diammo-  
nium.

Das stickwasserstoffsäure Salz des Hydrazins  $N_2H_4$  führt den Namen Stickstoffdiammonium und wird erhalten durch Zugeben von Hydrazinhydrat zu konzentrierter wässriger Stickwasserstoffsäure bis zur stark alkalischen Reaktion. Es krystallisirt beim Verdunsten im Vakuum in zollgroßen, glasglänzenden Prismen, welche an der Luft leicht zerfließen, aber auch in diesem Zustande beim schnellen Erhitzen oder durch Berühren mit einem weißglühenden Draht heftig explodiren.

### III. Gruppe:

## Magnesiumgruppe.

Von den alkalischen Erden leitet das Calcium bereits hinüber zu einer anderen Gruppe zweiwertiger Metalle, welche sich von den alkalischen Erden dadurch unterscheiden, daß ihre Hydroxyde weniger beständig, ihre Oxyde weniger ätzend und ihre Sulfate leichter löslich sind. Diese Metalle, welche sich an das Magnesium anschließen, sind gegen Wasser und Luft viel beständiger, als die Erdalkalimetalle; die Gruppe wird von folgenden fünf Elementen gebildet:

Magnesium, Zink, Cadmium, Quecksilber, Beryllium.

Von diesen Metallen schließt sich das Magnesium am engsten an die alkalischen Erden an; Zink, Cadmium und Quecksilber sind schwere, aber leicht destillirbare Metalle, während das nichtflüchtige Beryllium wieder den Uebergang zu der Gruppe der Erden bildet, die sich an die Thonerde anschließen.

## Magnesium, Mg.

*Synonyma: Metall der Talkerde; Магніт (magni, russ.).*

Atomgewicht  $Mg = 24,10$ . Specifisches Gewicht 1,75.

Vor-  
kommen.

Die Hauptverbindungen, in denen das Magnesium in der Natur vorkommt, sind Magnesit, Dolomit und Carnallit; letzterer dient zur Darstellung des Metalles, welche neuerdings in etwas größerem Maßstabe technisch ausgeführt wird.

Darstellung.

Der Carnallit wird entwässert und in einem eisernen Tiegel geschmolzen, wobei als Anode ein Kohlenstab dient, der Tiegel selbst aber als Kathode. Die Schmelze, die zunächst die Zusammensetzung  $MgKCl_2$  besitzt, scheidet so lange Magnesiummetall an der Kathode und Chlorgas an der Anode ab, bis sie sich zu sehr mit Chlorkalium (oder mit dem den natürlichen Carnallit verunreinigenden Chlornatrium) anreichert; man trägt, da wasserfreies Chlormagnesium ein nur äußerst schwierig und kostspielig herzustellender Körper ist, weiter entwässerten Carnallit in die Schmelze ein und unterbricht schließlich die Operation, wenn sich Kaliumsubchlorür (S. 488) zu bilden beginnt.

Eigen-  
schaften.

Magnesium ist ein silberweißes Metall von ausgezeichnetem Metallglanze, duktil und hämmerbar. Es schmilzt erst bei sehr hoher Temperatur. An der Luft erhitzt, entzündet es sich und verbrennt mit

außerordentlicher Lichtentwicklung zu Magnesiumoxyd. Ein Magnesiumdraht, in den Saum der Flamme der Bunsen'schen Gaslampe gehalten, brennt mit einem weißen Lichte, welches so blendend ist, daß es das Auge nicht zu ertragen vermag. Die Leuchtkraft der Sonne ist zwar noch immer 524mal größer, wie jene des Magnesiumlichtes, aber an chemisch wirksamen Strahlen übertrifft sie letzteres nur um das Fünffache. Mit Chlor vereinigt sich das Magnesium auch unter Feuererscheinung. An trockener Luft verändert es sich wenig und ist überhaupt weniger oxydabel, als die vorhergehenden Metalle. Es zersetzt das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur nicht, oder wenigstens kaum merklich. Wasser von  $+30^{\circ}$  zersetzt es unter Wasserstoffentwicklung, aber nicht sehr energisch. Bei  $100^{\circ}$  aber geht diese Zersetzung sehr lebhaft von statten. Auf Chlorwasserstoffsäure geworfen, entzündet es sich, indem es sich unter Wasserstoffentwicklung in Chlormagnesium verwandelt. Von verdünnten Säuren wird es oxydirt und aufgelöst.

Das Magnesium findet in Form von Magnesiumpulver und Magnesiumband eine beschränkte Anwendung in der Feuerwerkerei und Photographie; der jährliche Konsum beträgt aber für diese Zwecke nur einige Tausend Kilogramm. Es erzielt gegenwärtig einen Preis von etwa 20 Mark pro Kilogramm, welcher aber voraussichtlich sehr rasch sinken wird, sobald man Veranlassung hat, das Magnesium in größerem Maßstabe darzustellen, z. B. für Magnalium (vergl. bei Al). Außerordentlich brauchbar ist das Magnesium als Reduktionsmittel für die pyrochemischen Zwecke des Laboratoriums; wir haben es nach dieser Hinsicht bereits sehr vielfach angewandt (vergl. S. 375, 397, 453, 459, 495, 517); ebenso als Absorptionsmittel für Stickgas (S. 214).

Davy stellte die ersten Versuche zur Isolirung des Magnesiums an; rein wurde es aber erst von Liebig und Bussy erhalten. Bunsen ermittelte die Bedingungen seiner Reindarstellung auf elektrolytischem Wege (1852).

### Verbindungen des Magnesiums mit Sauerstoff und Wasserstoff.

Ein Magnesiumsuboxyd von unbekannter Zusammensetzung wird als schwarze, in verdünnten Säuren unter Wasserstoffentwicklung lösliche Masse beschrieben; beständig ist nur das Magnesiumoxyd,  $\text{MgO} = 40,08$ , welches in der Natur als seltenes Mineral, Periklas, in Oktaëdern von der Härte 6 und dem specifischen Gewicht 3,67 vorkommt, in viel größeren und schöneren Krystallen aber als Nebenprodukt der Salzsäureherstellung aus Chlormagnesium in Neu-Stafsfurt erhalten wird. Technische Verwendung findet die durch Glühen von Magnesiumhydroxyd oder von Magnesiumkarbonat erhaltene *Magnesia usta*, ein feines, weißes, voluminöses Pulver, welches nur in den höchsten Hitzegraden schmilzt, geschmack- und geruchlos und beinahe unlöslich in Wasser ist. Es reagirt, auf nasses, gerötetes Lackmuspapier gelegt,

Verwendung.

Geschichtliches.

Oxyde des Magnesiums.

Magnesia.

schwach alkalisch und vereinigt sich mit Säuren zu den Magnesiumsalzen; aus der Luft zieht es Kohlensäure an.

Magnesium-  
superoxyd.

Magnesiumsuperoxyd  $\text{MgO}_2$  bildet sich beim Eintragen eines Gemenges von Natriumsuperoxyd mit Bittersalz in Wasser und findet technische Anwendung in der Bleicherei, da es nach den Untersuchungen von Prud'homme beständiger ist, als das sehr zersetzliche Natriumsuperoxyd.

Magnesium-  
wasserstoff.

Magnesiumwasserstoff  $\text{MgH}$  bildet sich langsam und unvollständig beim Erhitzen eines Gemisches von Magnesium und Magnesia im Wasserstoffstrome; es ist eine fast weiße Masse, welche sich schon mit kaltem Wasser langsam zersetzt und beim Erhitzen sich leicht entzündet.

Magnesium-  
hydroxyd.

Magnesiumhydroxyd  $\text{Mg}(\text{OH})_2 = 57,86$  findet sich als Brucit in hexagonal-rhomboëdrischen Krystallen, sowie in asbestartiger Form als Nematolith und wird künstlich durch Fällen von Magnesiumsalzlösungen mit überschüssiger Natronlauge dargestellt, löst sich etwa in 50 000 Teilen Wasser, zeigt aber trotz dieser geringen Löslichkeit alkalische Reaktion. Bei Gegenwart von Salzen, namentlich Ammoniumsalzen, ist es viel leichter löslich.

### Verbindungen des Magnesiums mit den übrigen Metalloiden.

Stickstoff-  
magnesium.

Durch Einwirkung von Stickstoffgas auf Magnesium in der Rotglut bildet sich Stickstoffmagnesium  $\text{Mg}_3\text{N}_2$ , eine grünlichgelbe, amorphe Masse, welche in feuchter Luft in Magnesiumoxyd und Ammoniak zerfällt, und mit Wasser dieselbe Zersetzung unter sehr starker Wärmeentwicklung erleidet. Mit verdünnten Säuren liefert es Magnesium- und Ammoniumsalze. Durch Kohlensäure und Kohlenoxyd wird es in Magnesiumoxyd und Cyan verwandelt.

Salpeter-  
saure  
Magnesia.

Salpetersaures Magnesium (Magnesiumnitrat, Salpetersaure Magnesia)  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  krystallisirt nur aus sehr konzentrirten Lösungen in rhombischen Säulen und Nadeln von scharf bitterem Geschmack. Die Krystalle schmelzen bei  $90^\circ$  und verlieren beim Erhitzen nicht nur Krystallwasser, sondern auch Salpetersäure. 100 g seiner bei  $18^\circ$  gesättigten wässerigen Lösung enthalten  $42\frac{1}{3}$  g wasserfreies Salz (Funk).

Schwefel-  
magnesium.

Beim Erhitzen von Magnesium mit Schwefel, von Chlormagnesium mit Zinnsulfür oder von Stickstoffmagnesium im Schwefelwasserstoffstrome bildet sich fleischrotes oder gelbgraues, im elektrischen Ofen schmelzbares Magnesiumsulfid  $\text{MgS}$ , welches sich mit Wasser unter Schwefelwasserstoffentwicklung zersetzt. Leitet man Schwefelwasserstoff in eine Mischung von Magnesiumhydroxyd mit Wasser, so bildet sich eine Lösung, welche Magnesiumsulfhydrat  $\text{Mg}(\text{SH})_2$  enthält, aber bereits beim Kochen allen Schwefelwasserstoff wieder verliert. Daher entwickeln die Schwefelverbindungen des Baryums, Strontiums, Calciums beim Kochen mit Chlormagnesium Schwefelwasserstoff, indem Magnesiumhydroxyd ausfällt, wovon man bei der technischen Darstellung des Chlorbaryums Nutzen zieht.

Magnesium-  
sulfat.

Magnesiumsulfat kommt in der Natur namentlich als Kieserit  $\text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  in monoklinen Krystallen vor, die in Chlor-

natriumlösungen ganz unlöslich sind. Durch diese Eigenschaft lassen sich die Kieseritkrystalle von den Kalisalzen scheiden, während sie von dem begleitenden Steinsalz mechanisch getrennt werden können. Der durch Schlämmen gereinigte Krystallbrei wird in Ziegel geformt, die nach dem Trocknen in den Handel kommen. Durch stundenlanges Kochen mit Wasser kann der Kieserit aufgeschlossen werden. Die so erhaltene Lösung, welche einen bitteren Geschmack besitzt, hat vollkommen andere Eigenschaften, als das Ausgangsmaterial; erst bei starker Konzentration krystallisirt daraus ein leicht lösliches, rhombisch-hemiëdrisches Salz von der Zusammensetzung  $\text{MgSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ , das Bittersalz, welches wegen seiner purgirenden Wirkung namentlich in England in großen Massen genossen wird und auch zu Appretur-zwecken Verwendung findet. Beim Erhitzen auf  $150^\circ$  verliert das Salz 6 Moleküle Krystallwasser, den Rest aber erst bei einer Temperatur von  $200^\circ$ . Läßt man schwefelsaures Magnesium aus wässriger Lösung bei  $+30^\circ$  krystallisiren, so krystallisirt es mit nur 6 Molekülen Krystallwasser in anderer Krystallform.

Magnesiumsulfat ist ein Bestandteil der sogenannten Bitterwasser. Die bekanntesten derartigen Mineralquellen sind die von Epsom in England (daher auch der Name Epsomer Salz), Saidschütz, Sedlitz und Püllna in Böhmen. Es findet sich ferner im Meerwasser, in der Mutterlauge der Salzsolen, und wittert endlich aus manchen Mauern und Gesteinen als sogenanntes Haarsalz aus. Die Mutterlauge mancher Salzsolen ist so reich an schwefelsaurem Magnesium, daß sie als künstliches Bitterwasser in den Handel gebracht und ärztlich angewendet wird. Derartige künstliche Bitterwasser sind das Friedrichshaller und das Kissinger.

Ein Kaliummagnesiumsulfat  $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MgSO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$  kommt in der Natur monoklin als Schönit vor und bildet das wichtige Ausgangsmaterial für die Darstellung des Kaliumsulfats (S. 487). Da aber die natürlich vorkommenden Schönitmengen für diese Fabrikation bei weitem nicht ausreichen, so stellt man den Schönit, welcher bereits beim Abdampfen der Mutterlaugen von Meerwasser und von Salzsolen (in Lüneburg, Schönebeck, Kissingen) wiederholt beobachtet worden war, künstlich aus Kainit dar. Der Kainit  $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MgSO}_4 + \text{MgCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  ist ein Umwandlungsprodukt des Carnallits  $\text{KMgCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ , welches seine Entstehung der Einwirkung sulfathaltiger Sickerwässer verdankt; er wird in ziemlich grossen Massen aus unseren Kalisalzlagern gefördert und zum größten Teile direkt zu landwirtschaftlichen Zwecken verwendet. Ein erheblicher Teil wird aber auf Kaliumsulfat verarbeitet, zu welchem Zwecke man den Kainit zuerst in Schönit umwandelt. Dies kann z. B. nach Precht in der Weise geschehen, daß man den Kainit in einem rotirenden Siebcylinder bei etwa 3 Atmosphären Druck mit Magnesiumsulfatlauge aufschließt: es bilden sich kleine Kryställchen eines neuen Doppelsalzes, des neuerdings auch bergmännisch gewonnenen regulär-tetartoëdrischen Langbeinit  $\text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{MgSO}_4$ , welche leicht mechanisch isolirt werden können und beim Anrühren mit Wasser in Schönit übergehen, indem sich andererseits eine Bittersalzlauge bildet, welche wieder zum Aufschließen von Kainit Verwendung findet. Der Schönit besitzt die Konstitution



und krystallisirt in großen, durchsichtigen, harten, monoklinen Krystallen, welche bei  $132^\circ$  alles Krystallwasser verlieren.

Chlor-  
magnesium.

Zur Darstellung wasserfreien Chlormagnesiums  $\text{MgCl}_2$  erhitzt man sorgfältig entwässerten Magnesiumammoniumcarnallit zum Glühen:

Darstellung  
wasserfreien  
Chlormag-  
nesiums.

500 g krystallisiertes Chlormagnesium wird mit 500 g Salmiak in möglichst wenig Wasser gelöst, filtrirt, in einer Porzellanschale eingeeengt und am besten in einer Silberschale zur Trockne gebracht. Die feste Masse wird heiß zerkleinert und in kleinen Portionen auf Porzellanschalen oder besser Platinschalen (jedes unedle Metall, auch Silber, wird von der Mischung bei höherer Temperatur angegriffen) getrocknet. Diese Operation dauert längere Zeit und ist mit besonderer Sorgfalt auszuführen, da durch das Zurückbleiben selbst ganz geringer Mengen Wasser der Erfolg des Versuches völlig vereitelt wird. Man trockne auf mehreren Gasöfen gleichzeitig und regulire die Flammen derartig, daß ein Entweichen von Chlorammoniumdämpfen nicht stattfindet. Von Zeit zu Zeit zerreiße man die Portionen in einer heißen Reibschale, setze dann das Trocknen fort, bis das Produkt ein beim Erhitzen nicht mehr zusammenbackendes Pulver darstellt, und betrachte die Operation erst dann als beendet, wenn eine Probe, im Reagirrohr erhitzt, keine Feuchtigkeit mehr abgibt und nach dem Verdampfen des Chlorammoniums eine leicht bewegliche, klare, beim Erkalten strahlig-krystallinisch erstarrende Flüssigkeit hinterläßt. Dann fülle man das noch heiße Pulver in einen geräumigen Platintiegel, verschließe denselben mit einem gut passenden Deckel und setze ihn in den bereits vorher erhitzten Bössler'schen Ofen. Nach dem Verdampfen des Chlorammoniums nimmt man den Tiegel heraus, füllt ihn von neuem mit dem lockeren Pulver an und setzt das Glühen fort, bis die ganze Masse eingeschmolzen ist. Das erstarrte Chlormagnesium, welches sich leicht aus dem Tiegel herauslösen läßt, ist noch warm in ein gut schließendes Gefäß einzufüllen.

Das wasserfreie Chlormagnesium bildet in der Hitze eine wasserhelle, leicht bewegliche und sehr flüchtige Flüssigkeit, welche an der Luft wie Phosphorchlorür qualmt und sich mit Spuren von Feuchtigkeit sofort unter Bildung von Salzsäuregas und Magnesiumoxyd (Periklas) zersetzt. Beim Erkalten erstarrt das Chlormagnesium zu einer blätterigen Krystallmasse vom Aussehen des wasserfreien Natriumacetats, welche in Wasser sich unter heftiger Erhitzung auflöst.

Wasser-  
haltiges  
Chlor-  
magnesium.

Ganz andere Eigenschaften besitzt das wasserhaltige Chlormagnesium, welches beim starken Eindampfen von Chlormagnesiumlaugen in säulenförmigen Krystallen  $\text{MgCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  anschießt. Die Krystalle sind zerfließlich, schmecken bitter und scharf, verlieren beim Erhitzen Salzsäure und Wasser, und verwandeln sich in ein Gemenge von Magnesiumoxyd und Chlormagnesium. Die Verbindung dient daher zur technischen Darstellung der Salzsäure (S. 280); außerdem kommen eingedampfte Chlormagnesiumlaugen als weißse, krystallinische Massen mit 45 bis 46 Prozent  $\text{MgCl}_2$  in Mengen von etwa 15000 bis 20000 Tonnen jährlich von Stassfurt-Leopoldshall aus in den Handel und dienen namentlich in den Baumwollspinnereien als Ersatz für Öl, denn konzentrierte Chlormagnesiumlösungen haben eine ölige Beschaffenheit und machen den Baumwollfaden geschmeidig. Hinsichtlich ihres Gefrierpunktes verhalten sich die Chlormagnesiumlösungen analog den Chlorcalciumlösungen (S. 530).



Chlormagnesium ist ein Bestandteil des Meerwassers, der Salzsolen und vieler Mineralquellen. Es kommt mit Chlorkalium verbunden als Carnallit  $\text{KMgCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  (vergl. auch die Statistik auf S. 480), mit Chlorkalium als Tachhydrit  $\text{CaMg}_2\text{Cl}_6 + 12\text{H}_2\text{O}$ , endlich mit Magnesiumborat als Boracit oder Stassfurtit in den Stassfurter Salzlageren vor.

Eine noch größere Verwandtschaft zum Chlormagnesium als das Chlorkalium besitzt das Chlorammonium, und namentlich das Chlorrybidium, welches unter lebhafter Erhitzung mit Chlormagnesiumlösungen unter Bildung von Rubidiumcarnallit  $\text{RbMgCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  reagiert. Rubidiumcarnallit und Ammoniumcarnallit sind Begleiter des gewöhnlichen Carnallits und reichern sich in dem bei Darstellung von Chlorkalium (S. 487) aus den Mutterlaugen gewonnenen künstlichen Carnallit an.

Brom- und Jodmagnesium, deren allgemeiner Charakter jener des Chlormagnesiums ist, verdienen als Bestandteile des Meerwassers, der Salzsolen und gewisser jod- und bromhaltiger Mineralquellen Erwähnung.

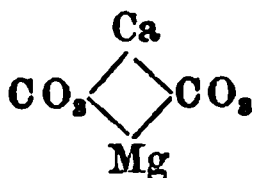
Die Phosphate des Magnesiums ähneln in ihren Eigenschaften denjenigen des Calciums, welche sie in der Natur begleiten. Charakteristisch ist das Ammoniummagnesiumphosphat  $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ , welches aus chlorammoniumhaltigen, ammoniakalischen Magnesiumsalzlösungen durch Ammoniumphosphat oder Natriumphosphat als schwer lösliches Krystallpulver gefällt wird und als Struvit im Guano in hemimorphen, rhombischen Krystallen natürlich vorkommt, welche das spezifische Gewicht 1,7 und annähernd die Härte 2 zeigen.

Ein Magnesiumcarbid  $\text{MgC}_2$  lässt sich durch Glühen von Magnesium im Benzoldampf als schwarze, brüchige Masse erhalten.

Magnesiumkarbonat  $\text{MgCO}_3$  kommt als Magnesit in derben Massen oder als Magnesitpat in hexagonalen Krystallen natürlich vor. Durch Fällung von Magnesiumsulfat mit kohlensaurem Natrium oder Kaliumkarbonat erhält man einen weissen Niederschlag, der nach dem Trocknen die *Magnesia alba*, ein Gemenge von Magnesiumkarbonat und Magnesiumhydroxyd, darstellt. Ein Dikarbonat scheint nur bei grossem Kohlensäureüberschuss in wässriger Lösung zu existieren. Wird die *Magnesia alba* in Wasser suspendiert und Kohlendioxydgas durchgeleitet, so scheidet sich beim Stehen der abfiltrirten Lösung Magnesiumkarbonat mit 3 Molekülen Krystallwasser in Prismen aus.

Dieses grofskrystallinische, wasserhaltige Magnesiumkarbonat, welches in trockenem Zustande leicht verwittert, aber als Paste Monate lang haltbar ist, besitzt die Eigenschaft, Chlorkaliumlösungen bei Gegenwart überschüssiger Kohlensäure unter Druck zu zersetzen und dient daher zur Darstellung des für die Pottaschefabrikation (S. 490) wichtigen Kaliummagnesiumkarbonats  $\text{K-CO}_3\text{-Mg-CO}_3\text{-H} + 4\text{H}_2\text{O}$ . Dieses Salz bildet trikline, in Wasser und selbst in verdünnten Säuren schwer lösliche Krystalle; Ammonium und Rubidium bilden merkwürdiger Weise nicht so beständige Magnesiumkarbonatdoppelsalze.

Calciummagnesiumkarbonat  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  von der Konstitution



findet sich in der Natur in stumpfen Rhomboedern krystallisirt als Bitterspat und ist der wesentliche Bestandteil der unter dem Namen Dolomit bekannten Gesteinsart.

Silicium-  
magnesium.

Siliciummagnesium  $\text{SiMg}_2$  bildet sich beim Erhitzen von Quarzsand mit überschüssigem Magnesium und dient zur Darstellung von Siliciumwasserstoff (S. 466).

Kiesel-  
saures Mag-  
nesium.

Kieselsaures Magnesium bildet mehrere wichtige Mineralien. Von diesen sind zu nennen: Olivin  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ; Serpentin  $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_7 + 2\text{H}_2\text{O}$ ; ferner Meerschäum, Talkschiefer, Topfstein, Speckstein. Letzterer findet mannigfache Anwendung als Putz- und Polirpulver, sowie zur Verfertigung von Gasbrennern.

Magnesia-  
Doppel-  
silikate.

Magnesium-Doppelsilikate finden sich im Mineralreiche ziemlich häufig. Kieselsaures Calcium-Magnesium ist in verschiedenen Verhältnissen der wesentliche Bestandteil der Augite und Hornblenden. Auch der Asbest gehört hierher; er schmilzt je nach seiner Zusammensetzung bei 1200 bis 1600° (van der Bellen). Asbestmörtel kommt neuerdings als schalldichte, ziemlich wärmedichte und ganz feuersichere Wandverkleidung in Aufnahme.

## Zink, Zn.

*Synonyma:* Zinc (franz. und engl.); Цинкъ (Zink, russ.).

Atomgewicht Zn = 64,91. Specifisches Gewicht 7,0 bis 7,2. Schmelzpunkt 420°, Siedepunkt etwa 930°. Dampfdichte 2,36. Molekulargewicht Zn = 64,91.

Vorkommen  
und  
Gewinnung.

Die wichtigsten Zinkerze sind Galmei und Zinkblende; außerdem begleitet das Zink das Eisen, z. B. in den westfälischen Kiesen. Zur Darstellung chemisch reinen Zinks wird aus den abgerösteten Kiesen, die durch ihren Zinkgehalt an sich für den Eisenhüttenbetrieb unbrauchbar sind, das Zinkoxyd nach verschiedenen Methoden extrahirt und so als Nebenprodukt eine reine Chlorzinklösung dargestellt, die nach Abscheidung aller übrigen Metalle (z. B. Thallium) elektrolysirt wird (S. 270). Organische Verunreinigungen, wie sie z. B. den aus den Rückständen der Benzidinfabrikation gewonnenen Zinklaugen anhaften, verhindern selbst in kleinen Mengen die elektrolytische Ausfällung des Zinks. In weniger reinem Zustande wird das Metall durch den Zinkhüttenbetrieb (Fig. 259) gewonnen, der im wesentlichen in einer Destillation seiner oxydhaltigen Erze (Galmei und geröstete Zinkblende) mit Kohle als Reduktionsmittel besteht. Das hüttenmännisch gewonnene Zink enthält stets Arsen.

Eigen-  
schaften.

Das Zink besitzt eine bläulichweiße Farbe und vollkommenen Metallglanz, hat ein großblättrig-krystallinisches Gefüge, und ist in gewöhnlicher Temperatur ziemlich spröde; wird es über 100° erhitzt, so wird es völlig geschmeidig, so daß es sich zu Blechen auswalzen und zu Drähten ausziehen läßt. Bei 200° aber wird es wieder so spröde, daß es sich pulvern läßt. Bis auf 420° erhitzt, schmilzt es

und in heller Rotglühhitze verwandelt es sich in Dampf, ist also destillierbar. An der Luft verliert es seinen Metallglanz und wird

Fig. 259.

grau, indem es sich oberflächlich oxydirt.

Unter Zutritt der Luft bis zum Sieden erhitzt, verbrennt es mit weißem Lichte zu Zinkoxyd. Bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt es das Wasser nicht, wohl aber in höherer; sehr leicht bei Gegenwart von Säuren, in denen es sich auflöst. Auch in heißer Kalilauge ist es unter Wasserstoffgasentwicklung löslich, namentlich bei Gegenwart von Eisen.

Das Atomgewicht des Zinks bestimmten

Schlesischer Zinkofen.

Morse und Arbuckl 1898 zu 64,98; als Mittelwert aller vertrauenswürdigen Bestimmungen nehmen wir  $Zn = 64,91$ .

Das Zink findet als Zinkblech eine ausgedehnte und vielseitige Verwendung, auch als Schiffsbeschlag; ferner dient es für den Kunstguß, zur Bleientailberung nach Parkes, für elektrische Batterien und zur Herstellung von Legierungen (Messing, Muntzmetall, Rotguß, Kupfermünzlegierung). Der bei der Destillation des Zinks abfallende Zinkstaub dient als Anstrichfarbe (namentlich zum Schutze des Eisens) und als energisches Reduktionsmittel (Darstellung von Benzidin, Indigoküpe). Man bestimmt seinen Gehalt durch Titration mit Jodlösung in wässriger Suspension.

Nachdem fast drei Jahrhunderte lang der oberschlesische Galmei direkt zur Messingfabrikation verwendet und hierzu größtenteils nach Schweden ausgeführt worden war, ohne daß man Zink hüttenmännisch produzierte, erfand Ruberg in den letzten Jahren des achtzehnten Jahrhunderts in Wessola die Zinkfabrikation aus Ofenbruch und Galmei. Die Produktion an metallischem Zink beträgt in Oberschlesien gegenwärtig gegen 100 000 t, in ganz Deutschland etwa 150 000 t, in Belgien 95 000 t, in den Vereinigten Staaten 70 000 t. Im September 1900 betrug der Preis 39 Mark für 100 kg.

Das Zinkoxyd,  $ZnO = 80,79$ , ist ein Bestandteil des Rotzinkerzes und findet sich zuweilen im Mauerwerk der Hohöfen in blaßgelben, glänzenden Krystallen. Man stellt es durch Erhitzen des Metalles an der Luft dar. Das durch Verbrennen des Zinks auf diese Weise erhaltene Oxyd hieß früher *Lana philosophica*, seiner wolligen Beschaffenheit wegen; in der Pharmacie wird es *Flores Zinci* genannt.

Zink-  
hydroxyd.

Es bildet ein neutrales, in der Kälte weisses, in der Hitze gelbes, in Wasser unlösliches Pulver, welches als Zinkweiss zu Ölfarbenanstrichen verwendet wird. Das Zinkoxyd ist durch Kohle, nicht aber durch Wasserstoff reduzierbar; es löst sich leicht in verdünnten Säuren. Das Zinkhydroxyd  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  erhält man durch Fällung eines Zinksalzes durch wenig Kalilauge als gallertartigen weissen Niederschlag, der sich in überschüssiger Kalilauge wieder löst; es verhält sich in dieser Beziehung ähnlich der Thonerde.

Schwefel-  
zink.  
Zinkblende.

Würtzit.

Das Schwefelzink findet sich in der Natur als Zinkblende. Dieses Mineral, welches sich meist auf Erzgängen und Lagerstätten in älteren Gebirgsmassen, von Eisenkies, Kupferkies, Bleiglanz, Quarz und Kalkspat begleitet vorfindet, bildet meist Aggregate wohlausgebildeter Krystalle des tesseralen Systems, die entweder blafsgelb und durchsichtig, meist aber rot, braun bis schwarz gefärbt sind. Auch ein in hexagonalen Krystallen auftretendes Schwefelzink wurde als Mineral aufgefunden und Würtzit genannt. Die Zinkblende oxydirt sich beim Erhitzen an der Luft nur langsam und ist in Salpetersäure unter Schwefelabsatz löslich. Hexagonal krystallisirtes Schwefelzink erhält man künstlich durch Zusammenschmelzen gleicher Teile von schwefelsaurem Zink, Flussspat und Schwefelbaryum. Aus neutralen, essigsauren oder ammoniakalischen Zinksalzlösungen fällt Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium das Schwefelzink als weissen, in Mineralsäuren unter Schwefelwasserstoffentwicklung löslichen Niederschlag.

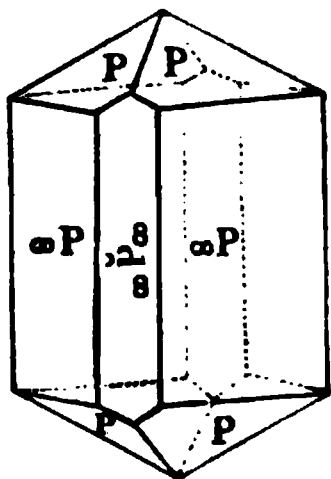
Lithopone.

Ein Gemenge von Schwefelzink mit Baryumsulfat wird technisch durch Fällen von Schwefelbaryumlösungen mit Zinksulfat dargestellt und kommt in grossen Mengen unter dem Namen Lithopone als Anstrichfarbe in den Handel.

Zinksulfat.

Das Zinksulfat  $\text{ZnSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ , technisch durch Rösten und Auslaugen von Zinkblende erhalten, bildet grosse, durchsichtige, glasglänzende Krystalle des rhombischen Systems (Figur 260), von der Form des Bittersalzes, welche beim Erhitzen das Krystallwasser verlieren, bei einer Temperatur von wenig mehr wie  $100^\circ$  schon 6 Moleküle, bei höherer Temperatur auch das letzte. Das Salz schmilzt beim raschen Erhitzen in seinem Krystallwasser und ist in Wasser leicht löslich. Löst man es aus dieser Lösung bei  $+30^\circ$  krystallisiren, so hält es dann 6 Moleküle Krystallwasser. Mit Alkalisulfaten bildet es gut krystallisirende Doppelsalze, die dem Schönit (S. 543) analog zusammengesetzt sind.

Fig. 260.



Zinkvitriol.

Chlorzink.

Das Chlorzink  $\text{ZnCl}_2$  bildet in wasserfreiem Zustande eine weisse, zerfliessliche, bei  $250^\circ$  schmelzende Masse; es ist in starker Glühhitze flüchtig und siedet bei  $730^\circ$ . Die wässrige Lösung schmeckt brennend und ekelerregend, und wirkt im konzentrirten Zustande ätzend. Auch in Alkohol ist es löslich. Aus der wässrigen Lösung

krystallisirt es nur schwierig bei niedriger Temperatur mit 1 bis 3 Molekülen Krystallwasser. Es findet zum Imprägniren von Holzschwellen sowie zum Läutern von Öl Anwendung und dient im Laboratorium als wirksames Kondensationsmittel bei der organischen Synthese. Es absorbirt unter Erhitzung große Massen von Ammoniakgas; das so entstehende Chlorzinkammoniak dient als Ammoniaküberträger, z. B. bei der Darstellung des Auramins.

*Specifisches Gewicht von Chlorzinklösungen.*

Prozent Zn Cl <sub>2</sub>	Specifisches Gewicht	Prozent Zn Cl <sub>2</sub>	Specifisches Gewicht
10	1,091	40	1,420
20	1,186	50	1,566
30	1,291	60	1,740

Bromzink ZnBr<sub>2</sub> und Jodzink ZnJ<sub>2</sub> haben dieselbe Löslichkeit wie Chlorzink: 100 g einer bei Zimmertemperatur gesättigten Lösung enthalten rund 80 g Salz (Dietz). Bromzink,  
Jodzink.

Zinkkarbonat ZnCO<sub>3</sub> bildet eines der wichtigsten Zinkerze: den Zinkspat oder Galmei. Dieses Mineral kommt entweder derb, oder in glasglänzenden, weißen, oder weißgrauen Rhomboëdern krystallisirt vor. Künstlich erhält man kohlensaures Zink durch Fällung eines Zinksalzes mit kohlensaurem Natrium als weißen Niederschlag, der aber kein reines neutrales kohlensaures Zink, sondern basisch kohlensaures Zink ist, von wechselnder Zusammensetzung. Ein basisches Zinkkarbonat der Formel CO<sub>3</sub>Zn, 2Zn(OH)<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O kommt als Mineral unter dem Namen Zinkblüte vor. Basisch-  
kohlen-  
saures Zink.

Kieselsaures Zink kommt im Mineralreiche als Zinkglas oder Kieselzinkspat, außerdem als Willemitt vor (vergl. S. 537). Zinkglas.

## Cadmium, Cd.

Atomgewicht Cd = 111,08. Specifisches Gewicht 8,6. Schmelzpunkt 320°. Siedepunkt 770°. Dampfdichte 3,9. Molekulargewicht Cd = 111,08.

Cadmium ist ein seltenes Metall, welches sich in Form seines Oxydes als Begleiter der Zinkerze (Schlesien, Derbyshire), ferner als Schwefelcadmium in vielen Zinkblenden, aber auch als selbständiges Mineral vorfindet. Das metallische Cadmium wird als Nebenprodukt bei dem Zinkhüttenbetriebe gewonnen; man erhält es aus den schlesischen Zinkblumen durch Destillation mit Kohle, oder gewinnt es aus den ersten Portionen des fraktionirt destillirten Zinks; auch aus den metallischen Rückständen der Lithoponefabrikation (S. 548). Vorkom-  
men und  
Gewinnun

Die Eigenschaften des Cadmiums sind denen des Zinks so ähnlich, daß es genügen wird, nur die unterscheidenden Merkmale hervorzuheben. Das Cadmium ist schwerer als Zink, reiner weiß, auch in der Kälte vollkommen geschmeidig, leichter schmelzbar und destillirbar Eigen-  
schaften.

als Zink. An der Luft erhitzt, verbrennt es zu braunem Oxyd. Ohne Erwärmung oxydirt es sich an der Luft nicht merklich.

Geschichtliches; Verwendung.

Das Cadmium wurde 1818 gleichzeitig von Stromeyer und Hermann entdeckt; es findet nur in Verbindung mit anderen Metallen eine beschränkte Verwendung (vergl. bei Quecksilber, Aluminium, Zinn).

Cadmiumoxyd.

Cadmiumoxyd  $\text{CdO}$  ist ein braunes, unschmelzbares und feuerbeständiges Pulver, sein Hydroxyd  $\text{Cd(OH)}_2$  ist weiß, in Säuren leicht löslich.

Schwefelcadmium. Greenockit.

Schwefelcadmium  $\text{CdS}$  kommt im Mineralreiche als Greenockit vor, ein sehr seltenes Mineral, welches hexagonale, durchsichtige, diamantglänzende, gelb- bis orangerote Krystalle bildet, die doppelte Strahlenbrechung zeigen. Seine Hauptfundorte sind Bishopton und Kilpatrik in Schottland. Künstlich erhält man Greenockit in hexagonalen Prismen durch Zusammenschmelzen eines Gemenges gleicher Teile von schwefelsaurem Cadmium, Flussspat und Schwefelbaryum. Durch Fällung einer Cadmiumsalzlösung mit Schwefelwasserstoff und Trocknen des erhaltenen Niederschlages dargestellt, stellt es eine sattgelbe, in der Malerei angewendete sehr haltbare Farbe dar.

Cadmiumsulfat.

Das in der Augenheilkunde angewandte Cadmiumsulfat  $3\text{CdSO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$  ist wesentlich anders zusammengesetzt als Bittersalz und Zinkvitriol und krystallisirt leicht in großen Krystallen. Es ist isomorph mit dem Didym- und Yttriumsulfat.

## Quecksilber, Hg.

*Synonyma:* *Χυτος αργυρος* (*chytos argyros*, griech.); *argentum vivum*, *Hydrargyrum* (lat.); *vif-argent*, *mercure* (franz.); *quicksilver*, *mercury* (engl.); *Ртуть* (*rtutj*, russ.).

Atomgewicht  $\text{Hg} = 198,5$ . Specifisches Gewicht 13,595 bei  $0^\circ$ . Schmelzpunkt  $-39,4^\circ$ , Siedepunkt  $+357^\circ$ . Dampfdichte 6,98. Molekulargewicht  $\text{Hg} = 198,5$ .

Vorkommen.

Gediegenes Quecksilber kommt in der Natur als sogenanntes Jungfernquecksilber nur spärlich vor, gewöhnlich in Tropfen und eingesprengt, auch in Drusenräumen anderer Quecksilbererze, im Thonschiefer und Kohlensandstein. Von den Quecksilbererzen ist das gewöhnlichste der Zinnober. Die bekanntesten Quecksilberbergwerke sind die bei Idria in Krain und bei Almaden in Spanien; in neuerer Zeit sind aber auch in Kalifornien und im Kaukasus reiche Quecksilberminen entdeckt.

Gewinnung.

Das zur Ausbringung des Quecksilbers im Quecksilberhüttenbetriebe hauptsächlich angewendete Quecksilbererz ist der Zinnober. Dieser wird in Flammenöfen erhitzt, die mit einer Reihe von Verdichtungskammern in Verbindung sind. Der Schwefel des Zinnobers verbrennt dabei zu Schwefeldioxyd; das Quecksilber verdichtet sich in den Kammern. Auch durch Destillation von Zinnober mit Kalk oder Eisen in eisernen Retorten wird es gewonnen. Das auf die eine oder die andere Weise gewonnene Quecksilber ist aber nicht rein, sondern enthält geringe Mengen fremder Metalle, namentlich Blei, Zinn und Wismut. Vollkommen reines Quecksilber erhält man durch Destillation von chemisch reinem Schwefelquecksilber mit Eisenfeilspänen, und das käufliche reinigt man, indem man es durch Leder preßt

und hierauf destilliert, oder indem man es aus dem Hahngefäß *B* in dem Glasrohr *A* durch eine etwa 1 m hohe Säule von Eisenchloridlösung oder von verdünnter Salpetersäure tropfen läßt (Palmaer), wobei sich die fremden Metalle oxydieren und auflösen (Fig. 261). Auch durch Schütteln mit konzentrierter Schwefelsäure bei Gegenwart von etwas Merkursulfat läßt sich Quecksilber reinigen.

Fig 261.

Das Quecksilber stellt bei gewöhnlicher Temperatur eine sehr bewegliche Flüssigkeit dar. Seine Farbe ist silberweiß, es besitzt einen ausgezeichneten Metallglanz und ist  $13\frac{1}{2}$  mal schwerer als Wasser. Außer der in Wasser ganz unlöslichen metallischen Form des Quecksilbers existiert anscheinend noch eine kolloidale, nichtmetallische Form (Lottermoser); diese ist fest, amorph, in Wasser mit tiefbrauner Farbe löslich. Das nichtmetallische Quecksilber ist aber noch nicht in so reinem Zustande erhalten worden, daß seine Existenz mit voller Sicherheit bewiesen wäre.

Physikalische Eigenschaften.

Das metallische Quecksilber verdunstet an der Luft schon bei gewöhnlicher Temperatur merklich, noch rascher mit Wasserdämpfen; wird es erhitzt, so verwandelt es sich in ein farbloses Gas. Es läßt sich demnach destillieren. Es ist für den Arzt ganz besonders wichtig, zu wissen, daß Quecksilber sich schon bei gewöhnlicher Temperatur merklich verflüchtigt, da die Quecksilberdämpfe für die Gesundheit sehr nachteilig sind und sich hieraus die Vergiftungserscheinungen bei Arbeitern erklären, die den Quecksilberdämpfen ausgesetzt sind. Bei einer Temperatur von  $-40^{\circ}$  gefriert das Quecksilber und stellt dann ein dehnbares, geschmeidiges, mit dem Hammer leicht platt zu schlagendes Metall dar. Es krystallisiert regulär (Fig. 209, S. 450).

#### Reinigung des Quecksilbers.

Reines Quecksilber hält sich an der Luft unverändert, wird es aber in Berührung damit längere Zeit erhitzt, so bedeckt es sich allmählich mit roten Krystallen von Quecksilberoxyd. Von Salpetersäure wird es auch schon in der Kälte, indem es sich oxydirt, gelöst, ebenso von heißer Schwefelsäure; von Chlorwasserstoffsäure aber und von verdünnter Schwefelsäure wird es nicht angegriffen.

Chemische Eigenschaften.

Wird Quecksilber in irgend einer Form vom Körper resorbiert, so ruft es schwere Vergiftungserscheinungen hervor, welche sich durch

Physiologische Eigenschaften.



Speichelfluss und einen metallischen Geschmack im Munde anzukündigen pflegen, worauf Erkrankungen des Zahnfleisches und der Knochen, aber auch solche der Lunge, Leber, Niere und des Nervensystems folgen können. Das metallische Quecksilber ist verhältnismässig harmlos, verglichen mit den löslichen Quecksilberverbindungen, weil es nur sehr schwer resorbiert wird, falls es sich nicht in sehr feiner Verteilung befindet; infolgedessen können sehr große Mengen flüssigen Quecksilbers ohne erheblichen Schaden eingenommen werden. Sehr gefährlich sind aber bereits die Dämpfe des Quecksilbers, und mit Recht hat man daher die Darstellung der Quecksilberspiegel durch sanitäre Vorschriften derartig erschwert, daß diese Industrie in Deutschland so gut wie vollständig verschwunden ist. Die Empfindlichkeit gegen Quecksilber ist übrigens individuell außerordentlich verschieden, was bei der sehr vielseitigen medizinischen Verwendung der Quecksilberpräparate wohl zu beachten ist.

Anwen-  
dungen.

Wegen der Gleichförmigkeit seiner Ausdehnung beim Erwärmen wird das Quecksilber zu Thermometern gebraucht (S. 28). Ebenso dient es bei vielen anderen physikalischen Instrumenten. (Barometer, Quecksilberluftpumpe) und es ist daher wichtig, seine physikalischen Eigenschaften mit großer Genauigkeit zu kennen. Die Ausdehnung des Quecksilbers von 0 bis 100° beträgt nach Thiesen, Scheel und Sell 0,018245 seines Volumens und der Gang dieser Ausdehnung zwischen 0 und 100° wird wiedergegeben durch die Formel:

$$0,018161 \frac{\tau}{100} + 0,000078 \left( \frac{\tau}{100} \right)^2,$$

in welcher  $\tau$  die Temperatur, gemessen an einem Wasserstoffthermometer, bedeutet. Ein Überdruck von einer Atmosphäre drückt das Quecksilber um 0,0000032 seines Volumens zusammen. Der Widerstand, welchen ein Quecksilberfaden von 1 m Länge und 1 qmm Querschnitt dem Durchgange des Stromes entgegengesetzt, wurde früher als elektrische Maßeinheit (Siemens'sche Widerstandseinheit) benutzt; bei 0° gemessen, deckt sie sich annähernd mit der jetzt üblichen Einheit, dem Ohm (1 Ohm = 1,063 Siemens-Einheiten). Beim Abkühlen nimmt nach Dewar und Fleming der Leitungswiderstand des Quecksilbers sehr stark ab; beim absoluten Nullpunkte wird derselbe wahrscheinlich verschwinden. Beim Übergange aus dem flüssigen in den festen Aggregatzustand nimmt die Leitfähigkeit stark zu.

Medizini-  
sche Ver-  
wendung  
des Queck-  
silber-  
metalles.

Wird Quecksilber stark und anhaltend mit Wasser geschüttelt, oder wird es innig mit Fett verrieben, so wird es in ein feines, graues Pulver verwandelt. Eine solche Fettsalbe (*Unguentum cinereum*) findet ausgedehnte medizinische Verwendung gegen tierische Hautparasiten und als Spezifikum gegen Lues. Kolloidales Quecksilber ist ebenfalls zu medizinischen Zwecken als Hyrgol im Handel.

Amalgame.

Das Quecksilber legirt sich sehr leicht mit den meisten Metallen; man nennt die Quecksilberlegierungen Amalgame.

Natrium-  
amalgam.

Das Natrium verbindet sich mit Quecksilber (mit größerer Heftigkeit als das Kalium) unter Feuererscheinung zu einem Amalgam, welches bereits bei 1 Prozent Natrium dickflüssig, bei 2 Prozent Natriumgehalt hart und fest ist. Verbindungen der Zusammensetzung  $\text{Hg}_2\text{Na}$  und  $\text{HgNa}_2$  sind kristallisiert erhalten worden. Man verwendet das Natriumamalgam in den

Goldwäschereien als Zusatz zum Quecksilber und in der organischen Chemie als kräftiges Reduktionsmittel. Für letztere Verwendung bereitet man zweckmäßig ein 10prozentiges Amalgam, wie man es durch Eintragen von Natrium (300 g) in zum Sieden erhitztes Quecksilber (3 kg) im eisernen Deckelgefäß als ziemlich strengflüssige, nach dem Ausgießen auf ein Eisenblech sofort zu sehr harten Stücken erstarrende Legirung erhält.

Eine Legirung von Cadmium mit Quecksilber hat in der Zahnheilkunde zum Plombiren der Zähne Anwendung gefunden, über weitere Amalgame vergl. bei Zinn, Kupfer, Silber. Cadmium-amalgam.

Der Zinnober wurde schon von den Alten als Farbe angewendet, das Metall findet sich zuerst bei Aristoteles erwähnt. Von den übrigen Verbindungen des Quecksilbers sind Sublimat und Kalomel die am längsten bekannten. Paracelsus (1493 bis 1541) machte sehr kühne Kuren mit Quecksilberpräparaten und führte diese so dauernd in den Arzneischatz ein. Geschichtliches.

Quecksilberoxydul  $\text{Hg}_2\text{O}$  bildet ein schwarzes, geschmack- und geruchloses Pulver, welches am Lichte sich rasch verändert, indem es in metallisches Quecksilber und Quecksilberoxyd zerfällt: Quecksilberoxydul.



Auch durch gelindes Erwärmen, oder durch Reiben in einem Mörser erfolgt diese Zerlegung. Man erhält es durch Fällung eines Quecksilberoxydulsalzes mit Kalilauge, Auswaschen und Trocknen des erhaltenen Niederschlages, bei möglichst abgehaltenem Lichte.

Quecksilberoxyd  $\text{HgO} = 214,4$  wird durch längeres Erhitzen des Quecksilbers bei Luftzutritt erhalten (*Mercurius praecipitatus per se*); die günstigste Temperatur zur Vereinigung von Quecksilber mit Sauerstoff liegt oberhalb seines Siedepunktes, bei  $450^\circ$ . Auch durch Erhitzen von Merkuronitrat erhält man das rote Oxyd. Durch Fällung aus einem Quecksilberoxydsalz dargestellt ist das Quecksilberoxyd dagegen ein gelbes Pulver. Beim Erhitzen wird es dunkelrot und zerfällt beim Glühen geradeauf in Sauerstoff und metallisches Quecksilber. Hierauf gründet sich seine Anwendung zur Darstellung reinen Sauerstoffgases. Auch durch das Sonnenlicht wird es teilweise zersetzt, indem es sich dabei schwarz färbt. Viele reduzierende Agentien entziehen dem Quecksilberoxyd seinen Sauerstoff ganz oder zum Teil, zuweilen unter Explosion. In der älteren Medizin fand es unter dem Namen *Mercurius praecipitatus ruber* Anwendung. Quecksilberoxyd.

Eine amalgamartige Verbindung des Quecksilbers mit Wasserstoff ist noch sehr ungenügend untersucht; Hydroxyde des Quecksilbers sind bei gewöhnlicher Temperatur nicht beständig. Bei  $-40^\circ$  hat man aus alkoholischer Merkuronitratlösung mit alkoholischem Kali einen gelben Niederschlag erhalten, der vermutlich Quecksilberhydroxydul  $\text{HgOH}$  ist. Quecksilber und Wasserstoff.

Ein Quecksilbernitrid  $\text{Hg}_3\text{N}_2$  erhält man als sehr explosives rotbraunes Pulver beim Erhitzen von Quecksilberoxyd im Ammoniakgasstrom auf  $100^\circ$ . Das Mercurosalz der Stickwasserstoffsäure  $\text{HgN}_3$  ist ein kalomelartiges, schwerlösliches, weißes Salz. Das Mercurisalz der isounter-salpetrigen Säure ist ganz unlöslich in Wasser und verdünnten Mineralsäuren (S. 182); es fällt durch Mercurinitrat aus den Lösungen der freien Säure als schleimiger Niederschlag, der sich beim Trocknen gelb färbt und beim Reiben verpufft. Stickstoffquecksilber.

Mit Salpetersäure bildet das metallische Quecksilber zunächst das Salz des einwertigen Quecksilbers, Mercuronitrat  $\text{HgNO}_3$ ; erst bei der Einwirkung überschüssiger konzentrierter Salpetersäure oxydirt sich dieses zu Mercurinitrat  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ .

Salpeter-  
saures  
Queck-  
silber-  
oxydul.

Mercuronitrat (salpetersaures Quecksilberoxydul)  $2\text{HgNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  bildet grofse, wasserhelle, durchsichtige, rhombische Tafeln, in Wasser löslich; zerfällt mit viel Wasser, indem nur ein Teil des Quecksilbers gelöst bleibt und gelbe, anomale, basische Salze von sehr wechselnder Zusammensetzung niederfallen.

Salpeter-  
saures  
Queck-  
silberoxyd.

Mercurinitrat (salpetersaures Quecksilberoxyd)  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  wird durch Auflösen von Quecksilber in überschüssiger konzentrierter Salpetersäure und Abkühlen der konzentrierten Lösung auf  $-15^\circ$  in grofsen, farblosen, rhombischen Krystallen erhalten; es geht sehr leicht in basische Salze über.

Schwefel-  
quecksilber.

Das Quecksilber bildet nur ein Sulfid, das Mercurisulfid  $\text{HgS}$ , welches in einer schwarzen und in einer roten krystallisirten Modifikation erhalten werden kann.

*Aethiops  
mineralis.*

In der schwarzen amorphen Modifikation erhält man es durch Zusammenreiben oder Erhitzen von Schwefel mit Quecksilber (*Aethiops mineralis*), ferner durch Fällung einer Quecksilberoxydlösung mit überschüssigem Schwefelwasserstoffgas.

Zinnober.

In der roten Modifikation bildet es den Zinnober. Der Zinnober ist das wichtigste und am häufigsten vorkommende Quecksilbererz. Er bildet derbe, körnige, schwere Massen von dunkelroter Farbe, oder mehr oder weniger ausgebildete Krystalle des hexagonalen Systems. Künstlich dargestellt, bildet er faserig-krystallinische dunkelrote Massen, die zerrieben ein prächtig rotes Pulver geben.

Bei Luftzutritt erhitzt, verbrennt das Quecksilbersulfid mit blauer Flamme, indem Schwefeldioxyd entweicht und das frei werdende Quecksilber sich verflüchtigt. Durch Wasserstoff, Kohle und viele Metalle, wie Eisen, wird es zersetzt, von Säuren wird es nicht angegriffen, von Königswasser dagegen leicht aufgelöst.

Verbindung  
des Queck-  
silbersulfids  
mit Selen-  
quecksilber.

Eine Verbindung des Quecksilbersulfids mit Selenquecksilber findet sich in der Natur als ein sehr seltenes Quecksilbererz: das Selenquecksilber, dessen Formel  $4\text{HgS} + \text{HgSe}$  zu sein scheint. Es bildet grauschwarze, metallglänzende, derbe Massen (Mexiko).

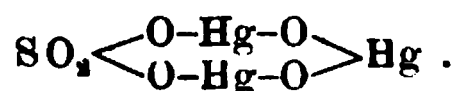
Mercurio-  
sulfat und  
Mercuri-  
sulfat.

Mit der Schwefelsäure bildet das Quecksilber Salze, welche sich von den übrigen Quecksilberverbindungen durch eine verhältnismäfsig hohe Glühbeständigkeit unterscheiden; das Mercuriosulfat  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$  bildet sich unter Entwicklung von Schwefeldioxyd beim Lösen von metallischem Quecksilber in heifser, konzentrierter Schwefelsäure, das Mercurisulfat  $\text{HgSO}_4$  beim Abrauchen dieser Lösung.

*Turpethum  
minerale.*

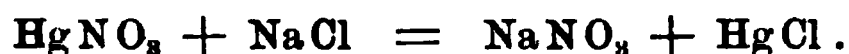
Ein basisches, in der Pharmacie unter dem Namen *Turpethum minerale* bekanntes, früher als Heilmittel angewandtes, schwefelsaures Salz wird durch Behandlung des neutralen schwefelsauren Quecksilberoxyds mit viel Wasser als lebhaft citronengelbes, in Wasser unlösliches Pulver erhalten. Dieselbe

Verbindung erhält man durch Fällung einer Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd mit schwefelsaurem Natrium in der Hitze. Seine empirische Formel ist  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$ ; es kann betrachtet werden als die Verbindung:



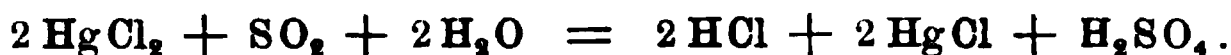
Das Quecksilberchlorür (Mercurochlorid, Kalomel, *Hydrargyrum muriaticum mite*)  $\text{HgCl} = 233,7$  kommt als seltenes Mineral, Quecksilberchlorür. Quecksilberhornerz, in der Natur vor.

Quecksilberchlorür kann auf verschiedene Weise bereitet werden. In der Pharmacie unterscheidet man die Darstellung desselben auf nassem und auf trockenem Wege. a) Auf nassem Wege erhält man es durch Fällung einer Auflösung von Mercuronitrat mit Kochsalzlösung und gutes Auswaschen des erhaltenen Niederschlages, der getrocknet ein schweres, sehr feines, gelblichweißes Pulver darstellt:



Das auf diesem Wege dargestellte Präparat übt erfahrungsgemäß eine viel heftigere arzneiliche Wirkung aus, wie das auf trockenem Wege bereitete, wovon der Grund in seiner feinen Verteilung und der dadurch bedingten rascheren und reichlicheren Umwandlung in Quecksilberchlorid zu suchen sein dürfte. b) Auf trockenem Wege erhält man Kalomel durch Sublimation eines innigen Gemisches von Quecksilberchlorid und metallischem Quecksilber und sorgfältiges Auswaschen des sublimierten, faserig krystallinischen oder krystallisierten Chlorürs, nachdem es vorher fein gepulvert worden, mit Wasser, um sämtliches etwa noch beigemengte Quecksilberchlorid zu entfernen. Das auf dem Wege der Sublimation bereitete wirkt milder, als das auf nassem Wege hergestellte.

Auch auf nassem Wege kann man Kalomel krystallisiert erhalten, indem man durch eine Auflösung von Quecksilberchlorid, die bis auf  $+50$  bis  $60^\circ$  erwärmt ist, Schwefeldioxydgas leitet:



Quecksilberchlorür bildet entweder (durch Sublimation dargestellt) eine schwere, glänzendweiße, faserig-krystallinische, durchscheinende Masse, Krystalle des tetragonalen Systems, oder (durch Fällung erhalten) ein schweres, gelblichweißes Pulver. Das Quecksilberchlorür ist in der Hitze ohne Zersetzung flüchtig, kann daher sublimiert werden. Das Volumgewicht seines Dampfes entspricht der Formel  $\text{HgCl}$ ; die Schreibweise  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  ist durchaus unbegründet und verwerflich. Am Lichte färbt es sich gelbbraun bis schwarzbraun, ist geschmack- und geruchlos, in Wasser so gut wie unlöslich. Durch reduzierende Agentien wird es im allgemeinen leicht zu Metall reduziert.

Beim Kochen mit Chlorwasserstoffsäure zerfällt es in Quecksilberchlorid und metallisches Quecksilber. Auch Chlorkalium, Chlornatrium und Chlorammonium wirken in wässriger Lösung auf Quecksilberchlorür derart ein, daß Quecksilberchlorid entsteht, welches sich mit den angewendeten Chlormetallen zu löslichen Doppelchloriden vereinigt, ein Umstand, der in ärztlicher Beziehung von Wichtigkeit ist, da das Quecksilberchlorid und seine Verbindungen sehr heftige Gifte sind, und daher neben Kalomel niemals eines der genannten Chlormetalle und namentlich nicht Salmiak verordnet werden sollte. Zwar ist die Einwirkung der Chlormetalle der Alkalien auf

Kalomel bei gewöhnlicher Temperatur eine höchst geringfügige, aber innerhalb des Organismus sind Bedingungen gegeben, welche die Umsetzung des Quecksilberchlorürs in Chlorid beschleunigen.

Queck-  
silber-  
chlorid.

Quecksilberchlorid (Mercurichlorid, Sublimat, *Hydrargyrum muriaticum corrosivum*)  $\text{HgCl}_2 = 268,9$  wird durch Sublimation von Mercurisulfat mit Chlornatrium dargestellt. 100 g Wasser lösen bei  $100^\circ$  54 g, bei  $20^\circ$  7,4 g; auch in Alkohol (3 Teile), Äther (4 Teile), sowie in ätherischen Ölen ist das Quecksilberchlorid löslich. Es kristallisiert aus Wasser in langen, weißen, glänzenden Prismen des rhombischen Systems, schmilzt in der Hitze und verflüchtigt sich schon bei etwa  $300^\circ$  unzersetzt. Das Volumgewicht seines Dampfes entspricht der Formel  $\text{HgCl}_2$ . Das Quecksilberchlorid ist in Wasser, Weingeist und Äther löslich; die wässrige Lösung rötet Lackmus und schmeckt scharf, ätzend, metallisch. Viele Metalle und andere reduzierende Agentien entziehen dem Quecksilberchloride Chlor und verwandeln es in Chlorür, dann in metallisches Quecksilber. Mit metallischem Quecksilber zusammengerieben, wird es unmittelbar in Quecksilberchlorür verwandelt.

Anwen-  
dung.

Der Sublimat ist das sicherste und zuverlässigste Antiseptikum und findet daher trotz seiner giftigen und ätzenden Eigenschaften und trotz des unangenehmen Umstandes, daß er auf die Hornsubstanz der Fingernägel einwirkt und sie rissig macht, eine sehr ausgedehnte Anwendung zur Sterilisierung der Hände und Instrumente vor Operationen und auch zur Desinfektion von Wundflächen und Körperhöhlen. Außerdem wird er gebraucht, um anatomische Präparate, ausgestopfte Tiere und dergleichen in naturwissenschaftlichen Sammlungen vor der Fäulnis zu schützen, was dadurch geschieht, daß man diese Gegenstände mit Sublimatlösung befeuchtet oder Sublimatlösung einspritzt. Anwendung hat er ferner zum Konservieren des Bauholzes, namentlich der Eisenbahnschwellen, gefunden.

Verbin-  
dungen des  
Queck-  
silber-  
chlorids.

Quecksilberchlorid geht mit Quecksilberoxyd, Schwefelquecksilber, Phosphorquecksilber, Jodquecksilber und mit Chlormetallen chemische Verbindungen in verschiedenen Verhältnissen ein, so namentlich mit Chlornatrium, Chlorkalium und Chlorammonium. Kaustisches Ammoniak fällt aus seiner Auflösung einen weißen Niederschlag:  $\text{NHgH}_2\text{Cl}$ , der dieser Formel zufolge als Chlorammonium betrachtet werden kann, in welchem 2 Atome H durch 1 Atom Hg vertreten sind (unschmelzbarer weißer Präcipitat). Beim Erhitzen zerfällt er, ohne zu schmelzen, in Kalomel, Stickstoffgas und Ammoniakgas.

Queck-  
silberjodür.

Das Quecksilberjodür  $\text{HgJ}_2$ , durch Fällen eines Mercurosalzes mit Jodkalium oder Jodnatrium dargestellt, bildet ein schweres, schmutziggrünes Pulver, welches in Wasser und in Weingeist unlöslich ist, sich am Lichte schwärzt und sich beim Erhitzen in Quecksilberjodid und metallisches Quecksilber zersetzt.

Queck-  
silberjodid.

Quecksilberjodid  $\text{HgJ}_2$  bietet eines der interessantesten Beispiele der Allotropie und Dimorphie dar. In der einen Modifikation bildet es ein scharlachrotes Pulver oder rote Krystalle des quadratischen Systems. Wird diese Modifikation erhitzt, so schmilzt sie zu einem gelben Liquidum und sublimiert endlich in gelben Krystallen

des orthorhombischen Systems, die aber bei der geringsten Erschütterung oder bei Berührung mit einer Nadel, Federfahne oder dergleichen unter Bewegung, gleichsam ruckweise rot werden und in die quadratischen Krystalle der roten Modifikation übergehen; die Umwandlungstemperatur (S. 237) liegt bei  $126^{\circ}$  (Gernez). Das Quecksilberjodid ist in Wasser wenig, in kochendem, starkem Weingeist leicht löslich. Auch in Quecksilberchlorid- und Jodkaliumlösungen ist es in reichlicher Menge löslich, indem es mit diesen Verbindungen lösliche Doppelsalze bildet.

Beim Erkalten einer heiss bereiteten Auflösung in Jodkalium krystallisiert das Quecksilberjodid in roten Quadratoktaedern. Es wird am Lichte zersetzt. Man erhält es durch Fällung einer Auflösung von Quecksilberchlorid mit Jodkalium, oder durch Zusammenreiben von Jod mit Quecksilber im richtigen stöchiometrischen Verhältnisse (100 Teile Quecksilber auf 127 Teile Jod). Das Quecksilberjodid ist in Mexiko als Mineral aufgefunden. Es findet als Arzneimittel Anwendung.

Das Knallquecksilber  $\text{HgC}_2\text{N}_2\text{O}_2$  erhält man durch Eingiessen einer Lösung von Quecksilber in konzentrierter Salpetersäure in Weingeist. Es tritt eine stürmische Reaktion ein, die man durch Zusatz von viel kaltem Weingeist mässigt. Das Knallquecksilber krystallisiert beim Erkalten direkt oder auf Wasserzusatz in weissen Krystallen von metallisch süßlichem Geschmack. Im trockenen Zustande explodiert es mit größter Heftigkeit beim Erhitzen auf  $187^{\circ}$ , durch Stoss und Schlag, durch brennenden Zunder oder durch den elektrischen Funken. Das Knallquecksilber ist das Mercurisalz einer zweibasischen Säure, der Knallsäure  $\text{HO}-\text{N}=\text{C}=\text{C}=\text{N}-\text{OH}$ , und dient als Ausgangsmaterial für die Darstellung anderer knallsauren Salze (Fulminate). Nach obiger Formel, welche durch die Existenz des Silberkaliumdoppelsalzes  $\text{AgON}=\text{C}=\text{C}=\text{NOK}$  bestätigt wird, ist die Knallsäure der Cyansäure (S. 440) polymer. Einige Forscher (Nef, Biddle) halten dagegen die einfache Zusammensetzung  $\text{HO}-\text{N}=\text{C}$  für wahrscheinlicher, weil sich Knallquecksilber auch aus Nitromethan  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  erhalten läßt, welches zweifellos nur ein Kohlenstoffatom enthält. Danach wäre der Kohlenstoff im Knallquecksilber zweiwertig wie im Kohlenoxyd und die Knallsäure mit der Cyansäure strukturisomer (S. 182).

Das Knallquecksilber ist von größter Wichtigkeit für die Brisanztechnik, weil seine Explosionswelle imstande ist, nicht nur Pikrinsäure und Nitroglycerin oder Dynamit, sondern die noch sehr viel schwieriger explodirenden ammoniumnitratreichen Sprengstoffe (Roborit) zur spontanen Zersetzung anzuregen. Es dient daher ganz allgemein als Zünder für Sprengstoffe; zu diesem Zwecke knetet man das feuchte Knallquecksilber mit Leimlösung und Kaliumchlorat zusammen und körnt es, indem man die feuchte Masse durch ein feinmaschiges Sieb hindurchdrückt. Nach dem Trocknen wird der Staub mit Handsieben abgesiebt und das körnige Pulver in Glasflaschen mit Gummikappen bis zur Verwendung für Zündhütchen aufbewahrt. Diese Operationen gehören freilich zu den gefährlichsten der gesamten Brisanztechnik.

Knallquecksilber.

Anwendung.



## Beryllium, Be.

*Synonyma: Glycium, Glycinium, Glucinium; Глиций (glizi, russ.).*

Atomgewicht Be = 9,01. Spezifisches Gewicht 1,6. Schmelzpunkt gegen 1000°.

Vor-  
kommen.

Beryllium kommt in der Natur nur in Verbindung mit Sauerstoff in einigen selteneren Silikaten vor, so im Phenakit, Beryll, Euklas, Chrysoberyll, Helvin.

Beryllium-  
metall.

Durch Elektrolysiren von Beryllerde oder Chrysoberyll bei Weisaglut (Liebmann) oder durch Reduktion des Oxyds mit Magnesiumpulver gewinnt man metallisches Beryllium als zinkweißes, hämmerbares, duktiles Metall; es schmilzt etwas leichter als Silber, ist an der Luft unveränderlich, oxydirt sich auch in Glühhitze nur oberflächlich, zersetzt das Wasser nicht bei gewöhnlicher und nicht bei höherer Temperatur, verbrennt beim Erhitzen im Chlorgase zu Chlorberyllium. Salzsäure löst das Beryllium leicht auf, ebenso Schwefelsäure; Salpetersäure dagegen greift es wenig an. Von Kalilauge wird es leicht unter Wasserstoffentwicklung aufgelöst. Silicium giebt damit eine spröde Legirung.

Beryllerde.

Das Berylliumoxyd  $\text{BeO}$  (Beryllerde) ist äußerlich der Magnesia ähnlich, besitzt aber viel schwächer basische, dafür aber nebenbei auch ganz schwach saure Eigenschaften, die sich dadurch dokumentiren, daß die Beryllerde beim Schmelzen mit Ätzalkalien eine wasserlösliche Verbindung liefert. Diese Verbindung ist aber äußerst unbeständig; kocht man die mit kaltem Wasser erhaltene Lösung, so fällt Berylliumhydroxyd  $\text{Be(OH)}_2$ . Auch in siedender, konzentrierter Schwefelsäure ist das Berylliumoxyd löslich; das Berylliumsulfat  $\text{BeSO}_4$  kann, wie das Bittersalz, 7 Moleküle Krystallwasser binden, erscheint aber in der Regel nach der Formel  $\text{BeSO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$  zusammengesetzt. Es neigt zur Bildung basischer Salze und bildet mit den Alkalisulfaten eine Reihe von meist leicht löslichen Doppelsalzen.

Beryllium-  
sulfat.

Chlor-  
beryllium.

Chlorberyllium  $\text{BeCl}_2$ , sublimirbare, farblose, glänzende Nadeln, an der Luft zerfließlich, bildet sich durch direkte Vereinigung von Chlor mit Beryllium, wird aber zweckmäßig wie Aluminiumchlorid (vergl. S. 568) dargestellt.

Natürliche  
Silikate des  
Berylliums.

Das Beryllium bildet stark lichtbrechende Silikate und Doppelsilikate, welche als Edelsteine geschätzt werden. Der brillantähnliche wasserhelle Phenakit ist das reine Orthosilikat  $\text{Be}_2\text{SiO}_4$ ; der Euklas, Beryll und Smaragd enthält außerdem Aluminiumsilikat, während der Chrysoberyll ein Berylliumaluminat ist.

Geschicht-  
liches.

Die Beryllerde wurde 1797 von Vauquelin entdeckt, Berylliummetall wurde von Wöhler und Bussy 1828 isolirt, 1854 aber von Debray in größerem Maßstabe dargestellt.

## Allgemeines über Erkennung und Scheidung der Metalle der Magnesiumgruppe.

Die Metalle der Magnesiumgruppe sind in erster Linie durch das verschiedene Verhalten ihrer Sulfide von einander zu unterscheiden. Während das Magnesium und das Beryllium mit Schwefel nur äußerst unbeständige Verbindungen liefern, lassen sich Zink, Cadmium und Quecksilber in Form



unlöslicher Sulfide  $\text{ZnS}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{HgS}$  aus ihrer wässrigen Lösung niederschlagen und das weiße Zinksulfid ist mit dem hochgelben Cadmiumsulfid, dieses wieder mit dem schwarzen Quecksilbersulfid nicht zu verwechseln. Auch für die Scheidung dieser drei chemisch so nahe verwandten Elemente bieten die Sulfide einen sehr willkommenen Ausgangspunkt. Denn das Schwefelzink ist schon in ganz verdünnten Mineralsäuren so leicht löslich, daß es aus mit Salzsäure angesäuerter Lösung durch Schwefelwasserstoff überhaupt nicht herausfällt, so daß man unter solchen Umständen nur das Cadmium und das Quecksilber als Sulfide erhält. Von diesen löst sich das Schwefelcadmium in konzentrierter Salzsäure leicht auf, während das Schwefelquecksilber, einmal gefällt, selbst ganz konzentrierten Mineralsäuren (mit Ausnahme des Königswassers) widersteht, dagegen in Schwefelnatrium (nicht in Schwefelammonium) sich leicht auflöst. Von der Unlöslichkeit des Quecksilberchlorürs und der Reducirbarkeit der Mercuriverbindungen zieht man in der Analyse Nutzen, indem man zur Erkennung von Quecksilberverbindungen das Zinnchlorür, zu ihrer quantitativen Bestimmung dagegen phosphorige oder unterphosphorige Säure (S. 338) als Reduktionsmittel verwendet. Für die Magnesiumsalze pflegt man sich zur Abscheidung und Erkennung des gut krystallisierenden Ammoniummagnesiumphosphats  $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$  zu bedienen, welches man zur Gewichtsbestimmung durch Glühen in Magnesiumpyrophosphat  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  überführt. Indessen kann man aus nicht zu verdünnter Lösung das Magnesium auch sehr gut mit Natronlauge als Hydroxyd fällen, welches beim Glühen in Oxyd übergeht und als solches gewogen wird. Eine Verwechselung des seltenen Berylliumoxyds mit der Magnesia wird sich dabei leicht vermeiden lassen, wenn man berücksichtigt, daß die Beryllerde nicht, wie die Magnesia, alkalisch reagiert, im geglühten Zustande sich in verdünnten Säuren kaum auflöst, dagegen aber durch Schmelzen mit Ätzalkalien in lösliche Form übergeht. Auch sind die Magnesiumsalze durch bitteren, die Berylliumsalze dagegen durch süßen Geschmack ausgezeichnet (daher die Namen „Bittererde“ und „Glycinium“).

Scheidung  
von  
 $\text{Zn}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Hg}$ .

#### IV. Gruppe.

### Erdmetalle.

#### Aluminium, Al.

*Synonyma:* Thonsilber; Глини́й (*glini*, russ.).

Atomgewicht  $\text{Al} = 26,91$ . Specifisches Gewicht 2,6 bis 2,7. Schmelzpunkt gegen  $700^\circ$ . Dreiwertig.

Obwohl das Aluminium das häufigste von allen Metallen ist und infolge seines regelmäßigen reichlichen Vorkommens in allen älteren Felsarten (vergl. S. 570) und deren Zersetzungsprodukten (Thon, Thonschiefer, Mergel) nicht weniger als 7,81 Prozent der festen Erdkruste ausmacht (S. 52), so ist doch das Metall, welches der Reduktion aus seinen Verbindungen einen sehr großen Widerstand entgegensetzt, verhältnismäßig spät bekannt geworden, und erst in neuerer Zeit wird es im größeren Maßstabe auf elektrolytischem Wege dargestellt.

Vorkommen  
und Gewinn-  
nung.

Dies ist freilich nur bei Benutzung billigster Energiequellen (großer Wasserkräfte) in lukrativer Weise durchführbar, da (bei einer Ausbeute von

65 Prozent der Theorie) mit einer elektrischen Pferdekraftstunde nur 25 g Aluminium gewonnen werden. Bei Überwindung der chemischen Energie, die 1 kg Aluminium an Fluor oder an Sauerstoff kettet, beim Losreißen von 1 kg Aluminiumatomen von diesem Fluor oder Sauerstoff wird also eine Arbeit geleistet, welche vergleichbar ist der von 40 Pferden in einer Stunde geleisteten Arbeit.

**Herstellung.** Als Ausgangsmaterialien dienen Kryolith, den man durch Zugabe von Chlornatrium noch leichter schmelzbar machen kann, und reine Thonerde, die in das geschmolzene Kryolithbad in dem Maße eingetragen wird, als dieses durch die an der Kathode stattfindende Metallabscheidung ärmer an Aluminium wird.

Ein elektrischer Ofen für Aluminiumdarstellung nach Heroult zeigt Figur 262 und 263. Die Graphitfütterung des Ofens bildet die Kathode,

Fig. 262.

#### Aluminiumdarstellung (Aufriß).

während die Anode von einem Bündel von Kohlenstäben bzw. Kohlenplatten gebildet wird, denen durch einen massiven Kupferkontakt der Strom zugeführt wird, der, um rationell zu arbeiten, eine Intensität von mindestens 4000 Ampère besitzen muß. Während sich an der Sohle des Ofens das Metall ansammelt, welches von Zeit zu Zeit abgestochen werden kann, tritt an der Kohleanode nach den Gleichungen

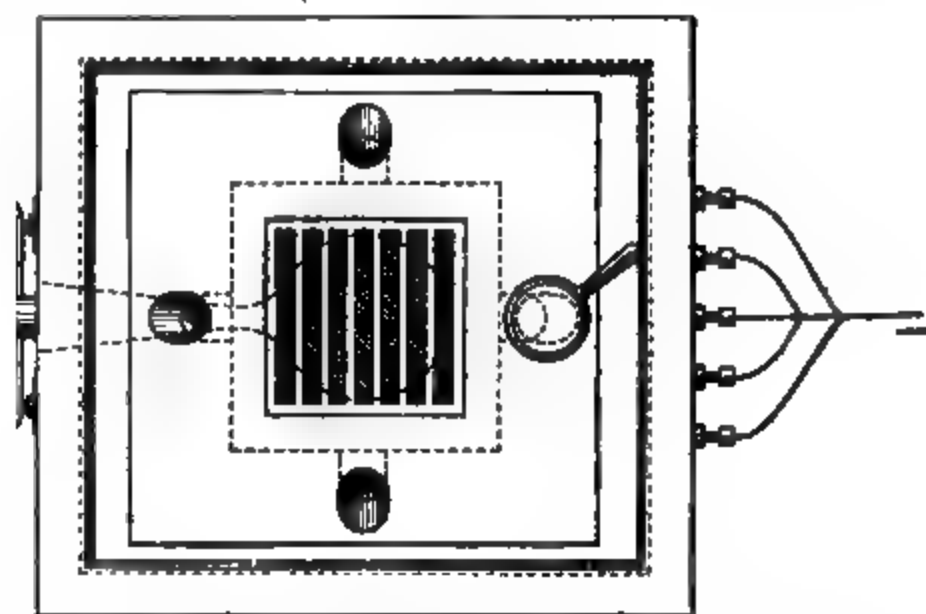


Fluor und Sauerstoff auf, welche sich aber nicht im freien Zustande entwickeln. Der Sauerstoff bildet mit dem Anodenmaterial Kohlenoxyd, das Fluor wahrscheinlich Fluorkohlenstoff  $\text{CF}_4$  (S. 446).

Das Aluminium ist ein silberweißes Metall mit etwas bläulichem Scheine, von starkem Metallglanze und schönem Silberklange. Es ist duktil und hämmerbar, seine Dehnbarkeit steht jener des Goldes und Silbers am nächsten; es läßt sich zu den feinsten Drähten ausziehen, zu den dünnsten Blechen und Blättern (Blattaluminium) aushämmern und walzen. Das Aluminium besitzt etwa die Härte des reinen Silbers, läßt sich feilen und wird durch Hämmern elastischer. Sein spezifisches Gewicht ist in ziemlich hohem Grade von dem Drucke abhängig, dem man das Metall ausgesetzt hat; bei 22° zeigt das gegossene Aluminium das spezifische Gewicht 2,64, das gehämmerte 2,68 und das zu Draht ausgezogene 2,70. Aluminium ist nicht magnetisch

Eigen-  
schaften.

Fig. 263.



Aluminiumdarstellung (Grundriss).

und leitet den elektrischen Strom drei- bis viermal besser als Eisen vom gleichen Querschnitt; nach Gewicht berechnet besitzt das Aluminium von allen Gebrauchsmetallen überhaupt den geringsten Widerstand. Sein Atomgewicht ist vielleicht noch etwas niedriger, als gegenwärtig angenommen wird; Thomsen fand neuerdings bei direkter Bestimmung des Gewichtsverhältnisses von Wasserstoff zu Aluminium:  $\text{Al} = 26,77$ .

Das Aluminium unterscheidet sich von den bisher abgehandelten Metallen durch eine gewisse Beständigkeit. Es oxydirt sich in kompaktem Zustande an der Luft weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch beim Glühen, ja selbst im Sauerstoffgase oxydirt es sich dann nur oberflächlich. In der Form von Blattaluminium dagegen verbrennt es im Sauerstoffgase mit blendender Lichterscheinung und feiner Aluminiumdraht verbrennt beim Erhitzen an der Luft unter Bildung von Aluminiumoxyd und Aluminiumnitrid. Auch im Wasserdampf brennt entzündetes Aluminium mit glänzender Lichterscheinung unter Bildung von Wasserstoffgas (Maignon). Konzentrierte wie verdünnte Salpetersäure sind ohne Einwirkung auf das Metall, welches

Chemische  
Eigen-  
schaften.

sich dagegen in Salzsäure sowie in Ätzalkalilaugen leicht unter Wasserstoffentwicklung auflöst. Reines Aluminium ist auch sehr beständig gegen verdünnte organische Säuren, während ein Natriumgehalt des Metalles, der bei dem technischen Produkte nicht selten 0,1 bis 0,3 Prozent beträgt, natürlich sehr ungünstig auf seine Beständigkeit einwirkt.

Die Eigenschaften des Aluminiumatoms sind wesentlich andere, als man nach diesen Erscheinungen, die bei dem kompakten Metalle beobachtet werden, annehmen sollte. Eine ungeheure Energie schlummert in dem metallischen Aluminium (vergl. oben bei Gewinnung des Aluminiums) und kommt für gewöhnlich nur durch den mehr zufälligen Umstand nicht zur Geltung, daß sich das Metall an der Luft sofort mit einem äußerst dünnen, durchsichtigen und unsichtbaren, aber doch ungemein widerstandsfähigen Oxydhäutchen bedeckt, das sich auch bei der Bearbeitung des Metalles auf den frischen blanken Flächen sofort wieder herstellt und das Metall gegen die Einwirkung der Luft und des Wassers passiv macht. Eine solche Passivität läßt sich auch bei anderen Metallen unter gewissen Umständen erreichen und spielt bei der Verarbeitung des Eisens eine praktische Rolle. Sobald dieses Oxydhäutchen zerrissen wird, was z. B. durch Anätzen des Aluminiums mit Quecksilberchloridlösung geschehen kann, so zeigt das Metall eine ganz außerordentliche Reaktionsfähigkeit, zersetzt das Wasser spontan in stürmischer Reaktion unter starker Wärmeentwicklung und entzündet sich an feuchter Luft. Ebenso wirkt geschmolzenes Aluminium außerordentlich energisch auf die meisten Oxyde ein, in ähnlicher Weise, wie dies beim Magnesium der Fall ist; ja das Aluminiummetall reduziert sogar viele Metalloxyde, die sonst nur im elektrischen Ofen zu reduzieren sind. Ein Gemisch von Aluminiumgries (feinkörnigem Rohaluminium) mit Eisenoxyd kann durch einen brennenden Magnesiumdraht oder durch eine aus Baryumsuperoxyd und Magnesiumpulver bestehende Zündkirsche in Reaktion gebracht werden, und setzt sich dann so lebhaft um, daß die Temperatur auf hellste Weißglut (ca. 3000°) steigt. Der pyrometrische Effekt ist hier viel höher als bei dem Schnellfluß (S. 486); nicht nur das durch die Reduktion entstehende Eisen schmilzt zum Regulus zusammen, der an der Luft unter lebhaftem Funken-sprühen verbrennt, sondern auch das gebildete Aluminiumoxyd wird bei der außerordentlich hohen Temperatur zur leichtflüssigen, auf dem Metall schwimmenden Schlacke, welche beim Abkühlen zu Krystallen von Korund erstarrt. Auf diese Reaktion gründet sich das Goldschmidt'sche Schweißverfahren.

Geschicht-  
liches.

Das Aluminium wurde zuerst von Wöhler 1827 dargestellt, hierauf von ihm 1845 in kompaktem Zustande erhalten. In größerem Maßstabe erhielt es 1845 H. Sainte-Claire Deville; zur gleichen Zeit wurde es von Bunsen auf elektrolytischem Wege abgeschieden. 1855 stellte es H. Rose aus Kryolith dar. Seitdem ist der Preis des Aluminiums zuerst durch die auf Veranlassung von Napoleon III. von Deville angestellten Bemühungen wesentlich gesunken; Deville's Bestrebungen liefen darauf hinaus, metallisches Natrium und Aluminiumchlorid möglichst wohlfeil zu beschaffen und diese Substanzen im Großen mit einander umzusetzen. Dieses Verfahren leidet aber an dem principiellen Fehler, daß die Ausbeute an Aluminium zu gering ist; theoretisch können im günstigsten Falle bei Anwendung von 69 kg Natrium nur 27 kg Aluminium erhalten werden. Ein weiterer erheblicher Preissturz, der die Einführung des Aluminiums als Gebrauchsmetall ermöglichte, fand erst nach der Ausarbeitung und Einführung des elektrolytischen Verfahrens statt. 1 kg Aluminium kostete im Jahre

1855 . . . . .	2400 Mark
1856 . . . . .	300 „
1889 . . . . .	50 „
1892 . . . . .	5 „
1898 . . . . .	2 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> „
1899 . . . . .	2 „
1900 . . . . .	1,8 „

Der Preis des Aluminiums war in letzter Zeit schon absolut genommen mitunter niedriger als der Marktpreis des Kupfers, bei welchem infolge seines hohen specifischen Gewichtes doch viel grössere Mengen zur Herstellung der Geräte erforderlich sind. Auf das Volumen berechnet stellt sich das Aluminium kaum teurer als das Zink. Der Preis wird aber voraussichtlich noch sinken; Minet berechnet die Selbstkosten, für die Darstellung von Aluminium unter günstigsten Verhältnissen zu 35 Pfennigen pro Kilogramm.

Produktion.

In dem letzten Jahre wurden mehrere Tausend Tonnen metallisches Aluminium abgesetzt; eine Steigerung des Konsums steht zu erwarten. Das Aluminium eignet sich wegen seiner Leichtigkeit, Zähigkeit, seiner ziemlich guten Widerstandsfähigkeit gegen atmosphärische und chemische Einflüsse nach vielen Richtungen als Gebrauchsmetall; man stellt daraus Kochgeschirre aller Art, Feldflaschen, Boote und mannigfaltige kleine Gebrauchsgegenstände her. Das Blattaluminium hat im Buchdruck und für Papier- und Glasdekoration das an der Luft sich schwärzende Blattsilber völlig verdrängt. Bei elektrischen Einflüssen zeigt Aluminium eine Widerstandsfähigkeit, die diejenige des Platins vielleicht noch übertrifft (Verwendung zu Poldrähnen in Plückerröhren). Für den Haus- und Küchengebrauch empfiehlt es sich auch gegenüber dem Kupfer und namentlich gegenüber dem sehr giftigen Nickel durch seine physiologische Harmlosigkeit, und für große Kochgeschirre durch seine Leichtigkeit, verbunden mit guter Leitfähigkeit für die Wärme. In vielen Fällen (für Büchereinbände, Dekorationen, Schachtelfabrikation) ist vielleicht der Karton mit Vorteil durch das nicht feuergefährliche Aluminium zu ersetzen. — Ein erheblicher Teil des gegenwärtig produzierten Aluminiums wird auch in der Eisenindustrie zur Herstellung dichter Güsse, sowie für Aluminiumlegierungen verbraucht.

Verwendung.

Legierungen des Aluminiums

Das Aluminium vereinigt sich, wenngleich ziemlich schwierig, mit verschiedenen Metallen und im allgemeinen sind diese Legierungen durch Härte und Sprödigkeit ausgezeichnet.

mit Magnesium (Magnalium).

Legierungen von Aluminium mit 10 bis 25 Prozent Magnesium haben, wie neuerdings Mach in Jena gefunden hat, außerordentlich schätzenswerte Eigenschaften und kommen unter dem Namen Magnalium in den Handel. Das Magnalium mit einem specifischen Gewicht von 2 bis 2,5 ist noch leichter als das Aluminium, aber dabei viel weniger weich und schmierig; es schwankt je nach dem geringeren oder höheren Magnesiumgehalt in der Härte zwischen Messing und Rotguß, läßt sich mit der Feile, dem Drehstahl und der Fräse sehr leicht bearbeiten und nimmt hohe Politur an. Im flüssigen Zustande füllt das Magnalium

Cadmium  
und Queck-  
silber.

die Gulsformen ebenso gut aus wie reines Aluminium. Einer allgemeinen Verwendung des Magnaliums steht einstweilen noch der hohe Preis des Magnesiums entgegen, der aber nur darin seinen Grund zu haben scheint, daß das Magnesium bisher nur in verhältnismäßig kleinem Maßstabe dargestellt wurde. Magnesiumreiches Magnalium dient als Spiegelmetall (vergl. bei Silber), wegen seiner außerordentlichen Härte und Polirbarkeit. Sehr zäh ist dagegen die Legirung mit 5 Prozent Cadmium, die für militärische Zwecke Verwendung finden könnte, wenn Cadmium in genügender Menge zu beschaffen wäre. Aluminiumamalgam, d. h. ein Aluminium, dessen oberflächliche Oxydhaut durch Amalgamiren zerstört worden ist, ist eine überaus reaktionsfähige Substanz, die in folgender Weise gewonnen wird.

Darstellung  
reaktions-  
fähigen Alu-  
miniums.

Entölte Aluminiumspäne werden mit Natronlauge angeätzt, mit Wasser abgespült und zweimal je 2 Minuten mit  $\frac{1}{2}$ prozentiger Quecksilberchloridlösung behandelt. Dann wäscht man wieder mit kaltem Wasser und trocknet, sobald die nun reaktionsfähig gewordenen Späne das Wasser zu zersetzen anfangen, durch Waschen mit Alkohol, Äther und Petroläther. Man bewahrt das amalgamirte Aluminium unter Petroläther auf.

Das so dargestellte reaktionsfähige Aluminium zersetzt das Wasser unter stürmischer Wasserstoffentwicklung und verwandelt sich unter Wasser in wenigen Stunden vollständig in Aluminiumhydroxyd. Es muß unter einer indifferenten Flüssigkeit aufbewahrt werden, da es sich an der Luft oxydirt, an feuchter Luft sogar spontan entzündet. Es ist das beste Trockenmittel für organische Flüssigkeiten, wie Alkohol oder Äther, denen es bei längerer Berührung jede Spur anhaftender Feuchtigkeit entzieht, und wird als neutrales Reduktionsmittel in der organischen Chemie angewandt.

### Verbindungen des Aluminiums mit Sauerstoff und Wasserstoff.

Aluminium-  
sesquioxyd.

Das Aluminiumsesquioxyd,  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 101,46$ , bildet im krystallisirten Zustande die unter dem Namen Saphir und Rubin bekannten kostbaren Edelsteine und den Korund. Die Krystalle gehören dem hexagonalen Systeme an, ihre Kernform ist ein Rhomboeder.

Saphir.

Der Saphir ist vollkommen durchsichtig, von starkem Glasglanz, zeigt doppelte Strahlenbrechung und zuweilen sechsstrahligen Lichtschein, besitzt eine bedeutende Härte und eine schöne blaue Farbe.

Rubin.

Der Rubin ist eine schön rot gefärbte Varietät des Saphirs, während gelb gefärbte Varietäten orientalische Topase, violette orientalische Amethyste genannt werden.

Korund.

Der Korund oder Diamantspat ist ebenfalls krystallisirte Thonerde. Die Krystalle sind meist rauh, zeigen nur schwachen Glasglanz und sind undurchsichtig bis durchscheinend. Ihre Farbe ist sehr verschieden, aber selten rein. Der gemeine Korund ist durch Eisen-

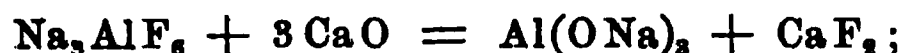
oxyd undurchsichtig, der Schmirgel enthält auſser Eisenoxyd auch noch Quarz beigemenget. Korund läſt ſich künstlich darſtellen durch Einwirkung von Borsäure auf Fluoraluminium in ſehr hohen Hitze-graden; Rubin und Saphir in ähnlicher Weiſe, indem man obiger Miſchung etwas Fluorchrom zuſetzt.

Amorphe Thonerde wird in groſſen Maſſen künstlich durch Glühen von Thonerdehydrat  $\text{Al}(\text{OH})_3$  dargeſtellt. Die krystalliſirte Thonerde iſt nächſt dem Diamant und dem Bor der härteſte Körper. Sie iſt nur im Knallgasgebläſe ſchmelzbar, und wird weder von Waſſer noch von Säuren angegriffen. Die amorphe Thonerde iſt ein weiſſes, geſchmack- und geruchloſes Pulver, oder heftig geglüht, eine zuſammengebackene, ſehr harte, am Stahl Funken gebende Maſſe, welche an der Zunge klebt, Waſſer begierig aufſaugt, ohne ſich darin zu löſen und ſich, wenn ſie vorher nicht geglüht war, in manchen Säuren auflöſt; einmal geglüht, löſt ſie ſich aber in Säuren nicht mehr auf. Durch Zuſammenschmelzen mit ätzenden Alkalien, oder mit ſaurem, ſchwefelſaurem Kalium wird die unlösliche Modifikation wieder löslich. Vor dem Knallgasgebläſe ſchmilzt die Thonerde zu einer farb-loſen, durchſichtigen Kugel, welche beim Erkalten nicht ſelten krystal-liniſches Gefüge annimmt und undurchſichtig wird. Das ſpecifiſche Gewicht der Thonerde beträgt, je nach der Art ihrer Bildung, 3,7 bis 4,2; ihre Härte nähert ſich im krystalliſirten Zuſtande derjenigen des Diamants.

Die natürlich vorkommenden Varietäten der krystalliſirten Thon-erde finden als Edelſteine Anwendung, Korund und Schmirgel zum Schleifen und Poliren von Glas, Metallen und Edelſteinen. Die reine amorphe Thonerde wird weſentlich zur Darſtellung von Aluminium-metall benutzt.

Das Aluminiumhydroxyd (Thonerdehydrat),  $\text{Al}(\text{OH})_3 = 77,55$ , findet ſich als Hydrargyllit, das waſſerärmere Hydroxyd  $\text{O}=\text{Al}-\text{OH}$  kommt als Diaspor vor. Ein unreines, Eisenoxyd, mitunter auch Titan (S. 579) enthaltendes Aluminiumoxyd iſt der Bauxit.

Zur Reinigung des Bauxits ſchmilzt man ihn mit Soda, wobei unter Kohlendioxydentwicklung ein Natriumaluminat entſteht, deſſen wäſſerige Löſung beim Einleiten von Kohlendioxyd reines Thonerdehydrat fallen läſt. Auch aus dem Kryolith  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  ſtellt man zu gleichem Zwecke Natrium-aluminat her, indem man ihn mit Calciumkarbonat oder mit Ätzkalk aufſchlieſt:



das beim Auslaugen der Fritte in Löſung gehende Natriumaluminat läſt beim Einleiten von Kohlendioxyd Thonerdehydrat fallen; beim Eindampfen der Lauge erhält man Soda (vergl. S. 516).

Das nach den beſchriebenen techniſchen Methoden oder durch Fällung eines Aluminiumſalzes mit Ammoniak erhaltene Thonerdehydrat iſt eine gallertartige durchſcheinende Maſſe, die beim Trocknen ſehr ſchwindet und dann eine dem Gummi ähnliche Subſtanz darſtellt,



die sich in Säuren leicht auflöst, damit Salze bildend. In Wasser ist es unter gewöhnlichen Bedingungen unlöslich, löst sich aber in kaustischer Kali- und Natronlauge in bedeutender Menge auf, indem es sich mit diesen Metalloxyden zu Verbindungen, sogenannten Aluminaten, vereinigt, in welchen es die Rolle der Säure spielt. Das Aluminiumhydroxyd ist demnach ein Hydroxyd, welches sich gegen starke Säuren basisch oder elektropositiv, gegen starke Basen aber wie eine Säure, d. h. elektronegativ verhält. In Ammoniak ist es nicht löslich, löslich dagegen in Chloraluminium und in essigsaurem Aluminium. Werden diese Lösungen der Dialyse durch Pergamentpapier unterworfen, so dialysirt Chloraluminium oder das essigsaure Salz, und es bleibt Aluminiumhydroxyd, in Wasser gelöst, auf dem Dialysator zurück (lösliche Thonerde). Die so gelöste Thonerde erstarrt aber sehr bald von selbst zu einer Gallerte, und wird durch die verschiedensten Einwirkungen unlöslich.

Anwendung.

Für organische Farbstoffe hat das Aluminiumhydroxyd eine eigentümliche Anziehung, es wird daher einerseits zum Entfärben gefärbter organischer Flüssigkeiten, und andererseits zur Darstellung von dauerhaft gefärbten Geweben und von Lackfarben angewendet. Es verbindet sich nämlich mit den Farbstoffen zu unlöslichen und gleichzeitig sich auf pflanzlichen Geweben, wie Leinen oder Baumwolle, dauernd fixierenden Verbindungen. Außerdem dient das Thonerdehydrat zur Darstellung von Aluminiumsulfat und Alaun, sowie zur Gewinnung reiner Thonerde für Aluminiummetall.

Aluminate.

Sowohl das Thonerdehydrat  $\text{Al}(\text{OH})_3$  als auch das wasserärmere Hydrat  $\text{O}=\text{Al}-\text{OH}$  bildet leicht Verbindungen, in denen der Hydroxylwasserstoff durch Metall ersetzt ist, die Aluminate. Wir haben bereits gesehen, daß die Alkalialuminate in Wasser löslich sind und durch Kohlensäure sofort zersetzt werden; die zweiwertigen Metalle der Magnesiumgruppe bilden dagegen beständige, unlösliche Aluminate, welche alle in regulären Oktaedern krystallisieren. Als edle Mineralien kommen so in der Natur vor:

Spinell . . . . .	$\text{Mg Al}_2 \text{O}_4$ ,
Gahnit . . . . .	$\text{Zn Al}_2 \text{H}_4$ ,
Pleonast . . . . .	$\text{Fe Al}_2 \text{O}_4$ ,
Chrysoberyll . . . . .	$\text{Be Al}_2 \text{O}_4$ .

Die allgemeine Formel dieser Aluminate, wenn wir mit M ein zweiwertiges Metall (Mg, Zn, Fe, Be) bezeichnen, ist:



Von diesen Mineralien sind der Chrysoberyll und der Gahnit künstlich dargestellt, ersterer aus Fluoraluminium und Fluorberyllium, letzterer aus Fluoraluminium und Fluorzink bei sehr hoher Temperatur.

### Verbindungen des Aluminiums mit den übrigen Metalloiden.

Schwefelaluminium.

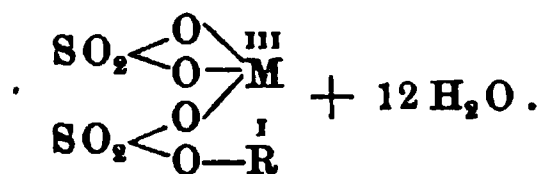
Schwefelaluminium  $\text{Al}_2\text{S}_3$  entsteht durch Glühen von Aluminiumhydroxyd im Schwefelkohlenstoffdampfe. Es bildet eine hellgelbe, schwer

schmelzbare, aus dem Schmelzflusse krystallisierende Masse und zersetzt sich an feuchter Luft in Schwefelwasserstoff und Aluminiumhydroxyd. An der Luft erhitzt, verbrennt es zu Aluminiumoxyd und Schwefeldioxyd.

Das Aluminiumsulfat  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 18 \text{H}_2\text{O}$  findet sich natürlich als Haarsalz, Federalaun, Aluminit oder Websterit; es wird im Großen durch Erhitzen reiner Thonerde oder von eisenfreiem Thon mit Schwefelsäure fabrikmäßig dargestellt. Es krystallisiert in dünnen, perlmutterglänzenden, weichen Nadeln oder Blättchen, ist luftbeständig, löst sich in Wasser leicht auf, und verliert beim Erhitzen sein Krystallwasser unter starkem Aufblähen. Aluminiumsulfat.

Aluminiumsulfat dient in der Färberei namentlich für Alizarin als Beize und in den Papierfabriken zum „Leimen“ des Papiere, ein Prozess, welcher darin besteht, daß durch doppelte Umsetzung von Harzseife mit Aluminiumsulfat in der Papierfaser ein Niederschlag von harzsaurer Thonerde erzeugt wird. Überhaupt dient das Aluminiumsulfat in allen den Fällen, wo man früher Alaun anwandte, und verdrängt infolge seines höheren Thonerdegehaltes dieses Doppelsalz, welches die ältere Technik allein benutzte, für welche die Darstellung des schwer krystallisierenden Aluminiumsulfats noch eine zu schwierige Operation war. Anwendung.

Das Aluminiumsulfat ist, wie die Formel  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  ergibt, ein ziemlich komplexes Salz (vergl. S. 166), welches im Molekül 3 Schwefelsäurereste und 2 Atome Aluminium enthält; es besitzt das Bestreben, in einfachere Salze mit nur einem Atom Aluminium und nur zwei Schwefelsäureresten überzugehen. Dies ist möglich, wenn das vierte Wasserstoffatom der beiden Schwefelsäurereste durch ein einwertiges Metall ersetzt wird. So entstehen die regulär krystallisierenden, mehr oder minder schwer löslichen Alaune von der allgemeinen Formel  $\text{AlR}(\text{SO}_4)_2 + 12 \text{H}_2\text{O}$ , worin R Kalium, Rubidium, Cäsium oder ein anderes einwertiges Metall bedeutet. Wie wir später sehen werden, kann in den Alaunen auch das Aluminium durch andere dreiwertige Metalle (z. B. Eisen, Chrom, Thallium, Vanadin) ersetzt werden, ohne daß der allgemeine Charakter der Verbindung, die reguläre Krystallform und die Eigenschaft, 12 Moleküle Wasser zu binden, dadurch geändert wird. Die allgemeine Strukturformel sämtlicher Alaune, wenn wir mit  $\overset{\text{III}}{\text{M}}$  ein dreiwertiges, und mit  $\overset{\text{I}}{\text{R}}$  ein einwertiges Metall bezeichnen, ist:

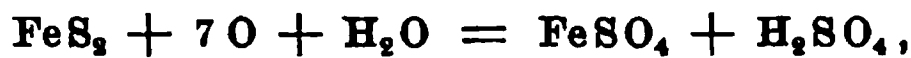


Man stellt die Alaune durch Vermischung von Aluminiumsulfatlösung mit der Lösung eines einwertigen Metallsalzes dar; wendet man konzentrierte Lösungen an, so krystallisiert der Alaun meist direkt heraus. Darstellung.



Früher laugte man zur Gewinnung des Kaliumalauns die bei Tolfa in der Nähe von Rom vorkommende alaunhaltige, vulkanische Erde mit Wasser aus (römischer Alaun), oder man benutzte den an sehr verschiedenen Stellen vorkommenden Alaunschiefer, einen mit Braunkohle und Schwefeleisen

gemengten Thon, indem man denselben der freiwilligen Verwitterung überliefs oder röstete, wobei sich das darin enthaltene Zweifach-Schwefeleisen zu Ferrosulfat (Eisenvitriol) und freier Schwefelsäure oxydirte:



welche letztere mit dem Aluminium sich zu schwefelsaurem Aluminium vereinigte. Die geröstete oder verwittrte Masse wurde mit Wasser ausgelaugt, die Salzlauge konzentriert, wobei Eisenvitriol sich ausschied, und die Mutterlauge, mit schwefelsaurem Kalium versetzt, zur Krystallisation gebracht.

Den schwer löslichen Rubidiumalaun kann man direkt aus rubidiumreichem Carnallit mit Aluminiumsulfat ausfällen, wobei außer Chlormagnesium auch Chloraluminium in der Lösung bleibt.

Eigen-  
schaften.

Die Alaune zeichnen sich durch ein hervorragendes Krystallisationsvermögen aus und sind in kaltem Wasser sehr viel schwerer löslich, als in heißem. Beim Erwärmen schmelzen sie in ihrem Krystallwasser; in der Löslichkeit und im Schmelzpunkte sind die Alaune wesentlich von einander verschieden:

	100 g Wasser. von 16° lösen	Schmelzpunkt
Natriumalaun, $\text{AlNa}(\text{SO}_4)_2 + 12\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	51 g	66 Grad
Kaliumalaun, $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 + 12\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	15 „	92 $\frac{1}{2}$ „
Ammoniumalaun, $\text{AlNH}_4(\text{SO}_4)_2 + 12\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	12 „	94 $\frac{1}{2}$ „
Rubidiumalaun, $\text{AlRb}(\text{SO}_4)_2 + 12\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	2,2 „	105 „
Cäsiumalaun, $\text{AlCs}(\text{SO}_4)_2 + 12\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	0,6 „	120 $\frac{1}{2}$ „

Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt verlieren die Alaune zunächst Wasser (gebrannter Alaun), bei sehr hoher Temperatur auch Schwefelsäure. Der Ammoniumalaun hinterläßt beim starken Glühen reine Thonerde.

Chlor-  
aluminium.

Das Chloraluminium  $\text{AlCl}_3$  wurde früher zur Gewinnung des Aluminiums fabrikmässig durch Glühen eines Gemenges von Thonerde und Kohle im Chlorströme dargestellt, wobei man es aber meist in sehr unreinem Zustande erhält. Gegenwärtig ist es daher viel zweckmässiger, umgekehrt das Chloraluminium aus Aluminiummetall darzustellen, indem man dieses im Salzsäureströme erhitzt. Das Chlorid ist sehr flüchtig und sublimiert in farblosen, hexagonalen Tafeln, oder es bildet dichte, blätterige Krystallmassen, die nur bei schnellem Erhitzen oder unter erhöhtem Druck geschmolzen werden können, ohne sich vorher zu verflüchtigen. Die Dampfdichte entspricht zwischen 700° und 1300° der Formel  $\text{AlCl}_3$  (Nilson und Pettersson); ältere Versuche, welche bei 440° die doppelte Dampfdichte ergeben hatten, haben sich als falsch herausgestellt, und die Schreibweise  $\text{Al}_2\text{Cl}_5$  für das Aluminiumchlorid entbehrt daher jeder Begründung.

Diese leider vielfach übliche unrichtige Formulierung ist schon deswegen ganz verwerflich, weil sie das Aluminium als ein vierwertiges Metall erscheinen läßt, wofür jeder Anhaltspunkt fehlt. Das Aluminium ist gerade eines der wenigen Elemente mit konstanter Valenz und muß entschieden als dreiwertig bezeichnet werden.

Eigen-  
schaften.

Aluminiumchlorid raucht an der Luft, zersetzt sich mit der Luftfeuchtigkeit sofort in Thonerde und Salzsäuregas und löst sich in

Wasser unter Zischen und starker Erhitzung, also unter ähnlichen Erscheinungen, wie das Phosphorpentachlorid (S. 345). Was dabei für chemische Vorgänge sich abspielen, wissen wir nicht. Beim Erkalten oder beim Eindampfen im Vakuum erhält man säulenförmige Krystalle von unbekannter Konstitution, welche die empirische Zusammensetzung  $\text{AlCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$  besitzen, aber beim Erwärmen nicht etwa in Wasser und Chloraluminium zerfallen, sondern sich in Salzsäure, Wasser und Thonerde spalten. In geringerem Grade haben wir diese merkwürdigen Verhältnisse bereits beim Chlormagnesium kennen gelernt; sie kehren bei vielen anderen Chloriden, z. B. beim Eisenchlorid, wieder.

Wasserfreies Chloraluminium ist eine überaus reaktionsfähige Substanz, die mit Chloralkalien, mit Ammoniak, Phosphorwasserstoff, Schwefeldioxyd, den Chloriden und Oxychloriden des Phosphors, Stickstoffs und Schwefels, sowie mit vielen Kohlenwasserstoffen Verbindungen eingeht. Es dient als energisches Kondensationsmittel bei der organischen Synthese.

Verwendung.

Das Aluminiumbromid  $\text{AlBr}_3$  schmilzt bei  $93^\circ$ , siedet bei  $265^\circ$  und zeigt das spezifische Gewicht 2,54; das Aluminiumjodid  $\text{AlJ}_3$  hinterbleibt beim Digeriren einer Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff mit Aluminiumspänen nach dem Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffs als farblose Krystallmasse vom spezifischen Gewicht 2,63; es schmilzt bei  $185^\circ$  und siedet bei  $350^\circ$ .

Aluminiumbromid, -jodid.

Thonerdehydrat löst sich leicht in wässriger Flußsäure. Die Lösung läßt sich in verdünntem Zustande unverändert aufbewahren und findet Verwendung zur Fixirung von Beizenfarbstoffen (vergl. S. 566); in konzentrirtem Zustande zersetzt sie sich aber rasch, indem das lösliche Aluminiumfluorid  $\text{AlF}_3$  in eine unlösliche, sich abscheidende Modifikation übergeht. Dieses unlösliche Fluoraluminium  $\text{AlF}_3$  läßt sich durch Sublimation im Wasserstoffstrome bei Weißglut in annähernd würfelförmigen Rhomboedern erhalten. Mit überschüssiger Flußsäure bildet die Thonerde die Aluminiumfluorwasserstoffsäure  $\text{H}_3\text{AlF}_6$ , deren Natriumsalz  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  als Kryolith in Grönland in beträchtlichen Massen vorkommt und zur Darstellung von Soda und von reiner Thonerde dient (S. 565).

Aluminiumfluorid.

Kryolith.

Krystallinisches Phosphoraluminium  $\text{AlP}$  bildet sich durch vorsichtiges Eintragen einer Mischung von rotem Phosphor mit Aluminiumgries in einen erhitzten Tiegel; es dient zur Darstellung von Phosphorwasserstoffgas (S. 341).

Phosphoraluminium.

Das Aluminiumphosphat  $\text{AlPO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$  kommt natürlich im Mineralreiche als Gibbsit vor. Das durch Fällung eines Aluminiumsalzes mit orthophosphorsaurem Natrium dargestellte ist ein weißer gallertartiger Niederschlag von nicht immer konstanter Zusammensetzung, löslich in Säuren und kaustischem Kali.

Aluminiumphosphat.

Das unter dem Namen Wavellit bekannte Mineral enthält phosphorsaures Aluminium mit Fluoraluminium. Ein basisches Aluminiumphosphat ist der Kalaït, dessen schön gefärbte Varietäten als Türkis einen vielfach zu Schmuckgegenständen verarbeiteten Edelstein darstellen.

Wavellit und Kalaït.

Antimon-  
aluminium.

Mit Antimon bildet das Aluminium eine Verbindung  $\text{AlSb}$ , welche trotz ihres metallischen Aussehens durchaus nicht als Legierung aufgefaßt werden darf. Sie schmilzt nämlich bei  $1080^\circ$ , also viel höher als Antimon und als Aluminium (Aubel).

Bor-  
aluminium.

Ein Boraluminium  $\text{AlB}_2$  ist in kupferroten, metallglänzenden, monoklinen Tafeln erhalten worden; Boraluminiumbronze ist fester, dauerhafter und leichter schmelzbar, als die lediglich aus Aluminium mit viel Kupfer hergestellte „Stahlbronze“.

Aluminium-  
carbid.

Das Aluminiumcarbid  $\text{Al}_4\text{C}_3$  ist ein Nebenprodukt der elektrolytischen Darstellung des Aluminiummetalles und dient zur Bereitung von Methan (S. 408). Ein Aluminiumkarbonat ist nur bei sehr niedriger Temperatur beständig; bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt es sich sofort in Thonerde und Kohlendioxyd; Karbonate fallen daher aus Aluminiumsalzlösungen unter Aufschäumen Aluminiumhydroxyd.

Aluminium-  
silikat.

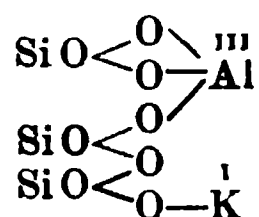
Ein reines Aluminiumsilikat der Formel  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  oder  $\text{O}=\text{Al}-\text{SiO}_3-\text{Al}=\text{O}$  ist der Disthen; wasserhaltige Aluminiumsilikate entstehen in großen Massen als Verwitterungsprodukte des Feldspats und bilden einen wesentlichen Bestandteil der als Thon, Kaolin oder Porzellanerde (quarzhaltig) und Mergel (kalkhaltig) bekannten mächtigen Ablagerungen.

Thonerde-  
Doppel-  
silikate.

Aluminium-Doppelsilikate kommen im Mineralreiche in zahlreichen Varietäten von sehr mannigfaltiger und komplexer Zusammensetzung vor. Die meisten leiten sich von Polykieselsäuren (vergl. S. 464) ab.

Kalium-  
Aluminium-  
Silikate.

Kieselsaures Kalium-Aluminium enthalten die unter dem Namen Feldspate bekannten Mineralien, von welchen der gemeine Feldspat (Orthoklas), im monoklinen Systeme krystallisierend, nach der Formel  $\text{AlKSi}_3\text{O}_8$  zusammengesetzt ist. Seine Strukturformel kann geschrieben werden:



Im Natronfeldspat oder Albit ist das Kalium durch Natrium vertreten. Andere Feldspate haben eine komplexere Zusammensetzung. Die Feldspate sind Hauptgemengteile des Granits, Syenits, Porphyrs und anderer Gebirgsarten. Der sogenannte Glimmer, auch ein Kalium-Aluminiumsilikat, ist ebenfalls ein Gemengteil des Granits, Gneises und des Glimmerschiefers. Kieselsaures Lithium-Aluminium ist der Hauptbestandteil des Petalits. Auch mit Calcium, Magnesium, Eisen, Mangan und Baryum bildet kieselsaures Aluminium zahlreiche Doppelsilikate, wozu unter anderen die Granaten und Zeolithe gehören.

Der Topas ist eine Verbindung von Fluoraluminium mit Aluminiumsilikat.

Ultramarin.

Der Ultramarin oder Lasurstein enthält als Hauptbestandteile Aluminium und Silicium, außerdem aber Natrium, Calcium und Schwefel. Die Konstitution des Ultramarins ist unbekannt, wohl aber wird diese merkwürdige Substanz, eine der schönsten der anorganischen Farbstoffe, im Großen künstlich gewonnen. Einen grünen Ultra-

marin gewinnt man durch Erhitzen von Thon mit schwefelsaurem Natrium und Kohle, den blauen, indem man den grünen unter Luftzutritt mit Schwefel erhitzt.

### *Industrie der Thonerde.*

Aluminiumsilikat, welches beim Glühen wasserhaltigen Thones zurückbleibt, ist außerordentlich feuerbeständig und findet zur Herstellung feuerfester Öfen und Tiegel (hessische Tiegel, S. 459) teils als Chamotte, teils als Rohthon eine ausgedehnte industrielle Verwendung. Reines Aluminiumsilikat kommt aber in der Natur nicht vor; stets ist das Aluminiumsilikat mehr oder weniger mit Quarz und zum Nachteil oft auch mit Feldspat und Kalk verunreinigt; von letzteren beiden Körpern ist die größere oder geringere Feuerbeständigkeit abhängig. Zu feuerfesten Fabrikaten sind solche feldspat- und kalkhaltigen Thone unbrauchbar. Chamotte.

Feldspat und besonders Kalk veranlassen beim Brennen ein Zusammensintern und Fritten der Thone, welches bei höherem Gehalte bis zu völligem Schmelzen fortschreiten kann. In der Feinkeramik, besonders der Steingut- und Porzellanindustrie, zieht man von dieser Eigenschaft in der Weise Nutzen, daß man den Thon vor dem Formen mit solchen leichter schmelzbaren Substanzen (Feldspat, Kalk) versetzt, und die aus solcher Masse geformten Gegenstände brennt. Nach diesem Brande werden sie dann mit Glasuren aus Feldspat, Quarz, Borsäure, Borax, Kalk, Soda, Salpeter, Bleioxyd, Pottasche, Thonerdesilikat, welche in sehr wechselnden Verhältnissen gemengt sind, oberflächlich überzogen und wiederum gebrannt, wodurch ein glasiger Überzug, die Glasur, erzeugt wird. Diese Glasur kann durch Metalloxyde gefärbt werden. Feinkeramik.

Das ordinärste derartige Fabrikat ist die sogenannte Fayence, welche aus einem einfachen roten Thonscherben besteht, der mit einer durch Zinnoxyd opak gemachten Bleiglasur belegt ist. Fayence.

Steingut steht technisch erheblich höher, als solche Fayence, und hat stets einen weißen Scherben aus einer besonders hergestellten Masse. Porzellan wird im allgemeinen aus denselben Materialien wie Steingut hergestellt, wird aber so hoch gebrannt, daß der Scherben mehr oder weniger durchscheinend wird. Steingut.

Die Steingutglasur, welche leider fast immer bleihaltig ist, ist völlig durchsichtig und soll mindestens ein Zweieinhalbsilikat, besser ein Trisilikat sein, damit sie möglichst schwer von Säuren angreifbar ist und daher keine Vergiftungen verursacht. Porzellanglasuren sind dagegen sehr selten transparent, sie werden vielmehr fast stets durch einen Porzellanscherbenzusatz absichtlich opakisirt, wodurch die Weiße des Scherbens und die Gleichmäßigkeit der Oberfläche erhöht wird. Glasuren.

Zur Fabrikation des Porzellans, und beim Steingut auch neben dem plastischen Thon, wird Kaolin, wie er sich als Verwitterungsprodukt des Granits, Porphyrs und ähnlicher Gesteine in Böhmen, der bayerischen Oberpfalz und Rheinpfalz, der preussischen Provinz Sachsen, im Königreich Sachsen, in Frankreich, England, China, Japan, Nordamerika, überhaupt an vielen Orten der Erde vorfindet, verwendet. Dieses Thonerdesilikat ist stets durch das Urgestein, durch Quarz und Feldspat, die den Verwitterungsprozeß überstanden haben, verunreinigt und häufig macht der Kaolin nur einen geringen Prozentsatz des Rohkaolins aus, dessen Beimengungen zwischen feinstem Korn bis zu großen Gesteinsknollen schwanken. Porzellan.

Durch Schlämmen wird der Kaolin so weit als möglich von den Gesteinstrümmern getrennt, niemals aber völlig davon befreit.



Zur Massebereitung wird der geschlämmte Kaolin mit gemahlenem Quarz und Feldspat auf Rührwerken naß innig gemischt.

Die geformten Stücke erhalten beim ersten Glühbrände nur so viel Festigkeit, daß sie durch die Glasur gezogen werden können, ohne zu zerbrechen. Diese Glasur besteht aus einem Gemisch von Feldspat, Quarz, Gips oder Kalkspat, Kaolin und Porzellanscherben, welche auf der Mühle gut zusammengemahlen werden und zum Glasiren durch Umrühren in Wasser suspendirt erhalten werden. Beim Eintauchen der verglühten Porzellangegenstände in diesen Glasurschlamm wird das Wasser von dem sehr porösen Scherben begierig aufgesogen und das Glasurgemenge bleibt in gleichmäßiger Schicht auf dem Scherben zurück. Nach dem Trocknen wird die sehr schwer schmelzbare hochsilicirte Glasur bei einer Temperatur, welche Goldschmelzhitze weit übersteigt, auf den Scherben aufgeschmolzen, wobei letzterer zu einem mehr oder weniger durchscheinenden Körper zusammenfrittet.

Hart- und  
Weichpor-  
zellan.

Solches Hart- oder Feldspatporzellan, dessen Gehalt an Thonerdesilikat zwischen 40 bis 80 Prozent schwankt, ist wohl zu unterscheiden von dem Weich- oder Knochenporzellan, dem *pâte tendre*, welches als Flufsmittel Knochenasche enthält, sonst aber ebenfalls aus Thonerdesilikat und Quarz besteht und mit einer bleiischen Glasur belegt wird.

Mörtel-  
materialien.

Der gebrannte Kalk (S. 526) ist einer der wichtigsten Stoffe der chemischen Großindustrie. Er wird zur Herstellung von Mörtel, einem Gemenge von gelöschtem Kalk mit Sand, verwendet und durch Brennen von kohlensaurem Calcium erhalten; Beimengungen von Thonerdesilikat, Thon und Magnesia verlangsamen, je nach der Menge, das Löschen des Kalkes oder verhindern es gänzlich; solcher Kalk heißt magerer bzw. todtgebrannter Kalk und ist als Bindemittel für Bausteine und zum Verputz nicht brauchbar. Höchst wertvoll sind aber diese Beimengungen des Kalkes für die Anwendung zu Bindemitteln, die auch im Wasser erhärten; während nämlich die bindende Wirkung des ersterwähnten sogenannten Luftmörtels auf Kohlendioxydaufnahme aus der Luft und Übergehen in den harten Marmor beruht, gewinnen die Wassermörtel oder Cemente ihre Härte durch chemische Bindung von Wasser an die Silikate der Thonerde und des Kalkes. Die Cemente kommen natürlich in Italien als Puzzolane vor, vulkanische Tuffe, durch Zertrümmerung von Laven entstanden, dann als Duck- oder Tuffstein (gepulvert Trass genannt) am Rhein, in der Eifel und in Bayern, als Santorinerde von der griechischen Insel Santorin und als Bimsstein. Nach ihrer Zusammensetzung und der künstlichen Darstellung unterscheidet man Puzzolancemente, welche nur wenig Kalk enthalten (bis 8 Prozent  $\text{CaO}$ ), Romancemente, schwach gebrannte Cemente mit überschüssigem, freiem Ätzkalk (etwa 50 Prozent  $\text{CaO}$ ) und den bei Weitem wichtigsten Portlandcement; dieser wurde bereits 1824 in England künstlich dargestellt durch Brennen der Mischungen von Kalkstein und Thon, in Deutschland erst seit 1852. Die chemische Zusammensetzung des Portlandcements kann zwischen ziemlich weiten Grenzen schwanken; ein wesentliches Erfordernis desselben ist aber, daß fast aller Kalk in chemischer Verbindung in ihm enthalten ist. Er wird im Großen dargestellt durch Brennen einer innigen Mischung von Kalk und Mergel (als wesentlichste Bestandteile) bis zur Sinterung, und darauf folgender Zerkleinerung bis zur Mehlfeinheit; dieses feine, grünlichgraue Pulver vom specifischen Gewicht 3,05 bis 3,2, welches, mit Wasser zu einem dicken Brei angerührt, in wenigen Stunden unter kaum fühlbarer Erwärmung „abbindet“ oder „anzieht“, wird dadurch fest und erhärtet nach Wochen und Monaten zu Stein, ohne sein Volumen zu verändern.

Die Zusammensetzung von Portlandcement ist etwa folgende:



CaO . . .	54	bis 62	Proz.	Alkali . .	0,6 bis 3	Proz.
MgO . .	0,6	" 2,4	"	SO <sub>3</sub> . . .	0,3	" 1 "
SiO <sub>2</sub> . .	21	" 24	"	CO <sub>2</sub> . . .	0,8	" 4 "
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . .	7	" 11	"	Wasser . .	0,5	" 2 "
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . .	3	" 6	"			

Die Prüfung des Cements besteht wesentlich in der Bestimmung seiner Festigkeit, die durch zwei verschiedene Proben ermittelt wird. Die Zug-

Prüfung des Cements.

Fig. 264.

#### *Prüfung des Cements auf Zugfestigkeit.*

festigkeit wird an lemniscatenförmigen Stücken (Figur 264) festgestellt, die bereits kürzere oder längere Zeit im Wasser gelegen haben. Aus *D* fließt feines Schrot in den Eimer *B*; wenn infolge dieser Belastung das zwischen die Bügel *AA* eingeschaltete Cementstück zerreißt, so hört der Zulauf von Schrot selbstthätig auf und *B* kann gewogen werden. Zur Feststellung der Druckfestigkeit belastet man in sehr kräftigen Stahlapparaten würfelförmige Cementstücke, bis sie zermalmt werden. Das spezifische Gewicht ermittelt man aus der beim Eintragen einer gewogenen Menge (30 g) Cement in Weingeist entstehenden Volumzunahme.

### Gallium, Ga.

*Synonymon: Ekaaluminium.*

Atomgewicht Ga = 69,50. Spezifisches Gewicht 5,96 bei 24,5°. Schmelzpunkt 30,15°.

Gallium ist von Lecoq de Boisbaudran 1875 in der Zinkblende von Pierrefitte (Pyrenäen) mit Hilfe des Spektroskops aufgefunden worden; man hat es später auch in anderen Blenden gefunden, wenn auch immer nur in sehr geringen Mengen.

Das Gallium bietet ein hohes theoretisches Interesse, weil es eines derjenigen Metalle ist, deren Existenz Mendelejeff bereits 1869 vorausgesagt

hatte. Gallium ist von den hypothetischen Elementen Mendelejeff's zuerst wirklich gefunden worden; eine ganze Reihe von Eigenschaften des Mendelejeff'schen Ekaaluminiums und seiner Verbindungen stimmen gut mit denen des Galliums und seiner Verbindungen überein. So z. B. gab Mendelejeff das Atomgewicht des Ekaaluminiums zu etwa 68 an, Gallium hat das Atomgewicht 69,5; das spezifische Gewicht sollte nach Mendelejeff 6,0 sein, man fand 5,96 (bei 24,5°). Ferner fanden sich folgende Eigenschaften des Ekaaluminiums beim Gallium wieder: die dem Aluminium entsprechende beständige Oxydform  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , die Flüchtigkeit der Chlorverbindungen des Galliums, die im Vergleich zum Aluminiumsulfid größere Beständigkeit des Galliumsulfids  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  gegen Wasser, sowie seine Fällbarkeit durch Schwefelammonium (allerdings nur bei Gegenwart anderer Metallsalze).

Die Untersuchung des Galliums wird durch sein außerordentlich geringes Vorkommen sehr erschwert; so lieferten 4000 kg einer schwarzen Blende von Bensberg am Rhein nur 50 g des Metalles.

Das freie Metall, erhalten durch Elektrolyse einer konzentrierten alkalischen Lösung seines basischen Sulfats, ist bläulichweiß und hart, schmilzt bei 30,15° und hat das spezifische Gewicht 5,96 bei 24,5°, bezogen auf Wasser von derselben Temperatur; das einmal geschmolzene Metall, welches bei 24,7° das spezifische Gewicht 6,07 zeigt, bleibt leicht, selbst bei Winterkälte, in überschmolzenem Zustande. In Salzsäure und Alkalien löst sich Gallium leicht unter Wasserstoffentwicklung auf, von siedendem Wasser wird es nicht angegriffen.

Galliumoxyd  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , durch Glühen des Nitrates erhalten, bildet eine weiße Masse, die, im Wasserstoffstrome erhitzt, sublimiert. Das Hydroxyd  $\text{Ga}(\text{OH})_3$  fällt aus den Lösungen der Salze durch Alkalien als ein weißer, flockiger, im Überschuss des Fällungsmittels löslicher Niederschlag.

Galliumdichlorid  $\text{GaCl}_2$ , erhalten durch Erhitzen von Galliumtrichlorid mit Metall, bildet weiße Krystalle, die bei 164° schmelzen und bei etwa 535° sieden; sie zeigen, ähnlich dem Metall, starke Überschmelzung.

Galliumtrichlorid  $\text{GaCl}_3$  entsteht beim Erhitzen von Gallium in Chlorgas; es schmilzt bei 75,5° und erstarrt dann zu großen, weißen, an der Luft rauchenden hygroskopischen Krystallen, die bei 215 bis 220° sieden. Die Dampfdichte entspricht bei 440° der obigen Formel  $\text{GaCl}_3$ . Außerdem scheint noch eine sehr flüchtige, durch bloße Handwärme sublimierbare Modifikation des Galliumtrichlorids zu existieren.

Galliumnitrat  $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$  und Galliumsulfat  $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$  sind weiße, sehr zerfließliche Körper. Die verdünnte Sulfatlösung scheidet beim Erhitzen ein basisch schwefelsaures Salz ab, das zur Darstellung des Metalles dient (vgl. oben). Mit Ammoniumsulfat entsteht ein Alaun, der in seinen Eigenschaften durchaus dem gewöhnlichen Ammoniakalaun gleicht.

Galliumsulfid  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  wird aus essigsaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff oder (bei Gegenwart anderer Metallsalze) aus ammoniakalischer Lösung durch Schwefelammonium gefällt (vgl. Zink).

Zum Nachweis des Galliums und zur Prüfung auf seine Reinheit dient das Spektroskop. Das Spektrum des Galliums zeichnet sich durch zwei violette Linien aus.

## Indium, In.

Atomgewicht In = 113,1. Spezifisches Gewicht 7,42 bei 17°. Schmelzpunkt 176°.

Das Indium kommt, wie das Gallium, nur in sehr geringen Mengen in der Natur vor, nämlich in einigen Zinkblenden zu Freiberg und am

Harz: In einer Freiburger Zinkblende wurde es 1863 von Reich und Richter mittels des Spektroskops gefunden, und zwar zufällig, als man nach dem zwei Jahre vorher entdeckten Thallium suchte.

Das Indium erweist sich in seinen Eigenschaften durchaus als ein Analogon des Aluminiums und Galliums.

Das Metall ist silberweiß, weich und zähe, hat das spezifische Gewicht 7,42 bei 17°, schmilzt bei 176° und verflüchtigt sich erst bei Weißglut. In Salzsäure und Schwefelsäure ist es nur schwierig unter Wasserstoffentwicklung löslich, sehr leicht dagegen in Salpetersäure; gegen siedendes Wasser ist es beständig; an der Luft zur Rotglut erhitzt, verbrennt es mit blauvioletter Flamme zu hellgelbem Oxyd  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Dieses Oxyd ist bei Weißglut noch unschmelzbar und hat das spezifische Gewicht 7,18.

Das Indiumhydroxyd  $\text{In}(\text{OH})_3$  gleicht in seiner Darstellung und seinen Eigenschaften dem Aluminium- und Galliumhydroxyd.

Indiumtrichlorid  $\text{InCl}_3$  entsteht wie  $\text{AlCl}_3$  und  $\text{GaCl}_3$  durch Erhitzen des Metalles oder eines Gemenges von Oxyd und Kohle im Chlorstrome; es sublimiert, ohne vorher zu schmelzen, in weißen, sehr hygroskopischen Krystallen bei etwa 500°; der Dampf hat bei Hellrotglut das spezifische Gewicht 7,6 und entspricht der obigen Formel  $\text{InCl}_3$ . Ein Dichlorid des Indiums  $\text{InCl}_2$  ist durch Erhitzen des Metalles im Chlorwasserstoffstrome erhalten worden; es ist eine bernsteingelbe Flüssigkeit, die zu einer weißen Krystallmasse erstarrt und schon durch Wasser zu Trichlorid und metallischem Indium zersetzt wird; es ist aber in der Wärme sehr beständig. Das dem Galliumdichlorid in Darstellung und Eigenschaften entsprechende Indiumsalz ist aber nicht das Dichlorid, sondern das Monochlorid  $\text{InCl}$ .

Indiumnitrat  $\text{In}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  und Indiumsulfat  $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  sind den entsprechenden Gallium- bzw. Aluminiumverbindungen ganz ähnlich; auch bildet das Sulfat mit Ammoniumsulfat einen Alaun vom Schmelzpunkt +36°. Gegen Schwefelwasserstoff verhalten sich Indiumlösungen einerseits dem folgenden Analogon des Aluminiums, dem Thallium, andererseits den in horizontaler Reihe benachbarten Elementen Cadmium und Zinn ähnlich; Indiumsulfid  $\text{In}_2\text{S}_3$  ist braun, aber aus den Lösungen der Salze fällt durch Schwefelwasserstoff das gelbe Sulfhydrat, welches durch Schwefelammonium nur wenig gelöst, größtenteils aber in eine voluminöse weiße Masse verwandelt wird.

Dem Indium gehören zwei scharfe Linien, eine blaue und eine violette, an (Wellenlängen 451 und 410 m $\mu$ , s. die Spektraltafel S. 538).

## Thallium, Tl.

Atomgewicht Tl = 222,61. Spezifisches Gewicht 11,8 bis 11,9. Schmelzpunkt gegen 290°.

Das Thallium kommt, wahrscheinlich an Schwefel gebunden, in der Natur, wie es scheint, ziemlich verbreitet vor: so in verschiedenen Rohschwefelsorten, die aus kupferhaltigen Kiesen gewonnen werden; in Schwefelkiesen, namentlich kupferhaltigen; im Schlamm der Bleikammern gewisser Schwefelsäurefabriken, namentlich jener zu Lille, Oker am Harze und Aachen; im Carnallit von Stassfurt und in der Nauheimer Sole. Auch im Crookesit, einem schwedischen, aus einer Verbindung von Selen mit Kupfer und Thallium bestehenden

Vor-  
kommen.

Minerale, welcher etwa 17,25 Prozent Thallium enthält, sowie in dem ähnlichen Berzelianit, im Lepidolith und Glimmer hat man es aufgefunden.

**Darstellung.** Zur Bereitung von Thalliumverbindungen geht man am besten von thalliumhaltigen Zinklaugen (vergl. S. 546) aus. Zinkblech fällt aus solchen Laugen metallisches Thallium neben Kupfer und Cadmium; durch verdünnte Schwefelsäure geht das Thallium leicht wieder in Lösung und wird durch Jodkalium als Jodür  $TlJ$  niedergeschlagen, während Cadmium dadurch nicht gefällt wird. Das Jodür wird durch Abdampfen mit Schwefelsäure in Sulfat verwandelt und dieses elektrolysiert.

**Eigen-  
schaften.**

Das Thallium ist ein äußerlich dem Blei sehr ähnliches Metall; es besitzt auf frischen Schnittflächen vollkommenen Metallglanz, aber nicht den bläulichen Schein des Bleies, sondern eine mehr silberweiße Farbe; an der Luft läuft es an, oxydirt sich an feuchter Luft sehr rasch, und löst sich bei Zutritt von Luft und Wasser in letzterem als Hydroxyd und kohlen-saures Salz auf. Man verwahrt es daher am besten in luftfreiem Wasser, welches es bei gewöhnlicher Temperatur nicht zersetzt, oder in Glycerin. Es ist sehr weich, etwa wie Natrium, färbt auf Papier ab, schmilzt bei  $290^{\circ}$  und verflüchtigt sich in der Rotglut. Beim Abkühlen erstarrt das geschmolzene Metall zu einer Masse von krystallinischem Gefüge. Beim Schmelzen oxydirt sich ein beträchtlicher Teil des Metalls.

Thallium löst sich leicht in Schwefelsäure und Salpetersäure, schwieriger in Salzsäure. Das Wasser zersetzt es weder bei gewöhnlicher noch bei höherer Temperatur, wohl aber bei Gegenwart von Säuren. Mit Chlor verbindet es sich beim Erwärmen unter Feuererscheinung.

Besonders charakteristisch für Thalliumverbindungen ist ihr Flammenspektrum. Dasselbe zeigt nämlich eine einzige hellgrüne Linie von großer Intensität (Wellenlänge 535, vgl. die Spektraltafel S. 478). Dies Verhalten hat zur Entdeckung des Thalliums geführt, auch sein Name rührt von der grünen Linie des Spektrums her (*θαλλος*, *thallos*, grüner Zweig).

**Thallium-  
oxydul.**

Thalliumoxydul  $Tl_2O$  entsteht bei der Oxydation des Thalliums an der Luft und beim Erhitzen des Hydroxyduls auf  $100^{\circ}$  als schwarzes Pulver, welches aus der Luft Feuchtigkeit anzieht und sich in Wasser zu Hydroxydul auflöst, gegen  $300^{\circ}$  zu einer gelben Flüssigkeit schmilzt.

**Thallium-  
oxyd.**

Thalliums sesquioxyd  $Tl_2O_3$  entsteht beim Erhitzen des Thalliums im Sauerstoffgas als schwarzes, in Wasser unlösliches Pulver, welches sich geglüht in Thalliumoxydul und Sauerstoff zersetzt und ist eine schwache Base, in Säuren zu den sogenannten Thalliumoxydsalzen löslich.

**Thallium-  
hydroxydul.**

Thalliumhydroxydul  $TlOH + H_2O$  bildet sich bei der Oxydation des Thalliums an feuchter Luft, wird aber rein erhalten durch Fällung eines Thalliumoxydulsalzes mit Ätzbaryt. Gelbe, rhombische Prismen, in Wasser und Alkohol löslich; reagiert stark alkalisch und ist eine starke Base. Zerfällt beim Erhitzen in Oxydul und Wasser.

**Thallium-  
nitrate.**

Thalliumhydroxyd  $TlO-OH$ , ein braunes Pulver, zerfällt beim Erwärmen in Oxyd und Wasser, bei stärkerem Erhitzen in Oxydul und Sauerstoff.

Das Thallonitrat  $TlNO_3$  krystallisiert in großen, rhombischen Säulen vom spezifischen Gewicht 5,6, die bei etwa  $205^{\circ}$  ohne Zersetzung schmelzen. Der Thalliumsalpeter löst sich unter Temperaturerniedrigung leicht in Wasser: 100 g bedürfen zur Lösung etwa 1 Liter Wasser von Zimmertemperatur, 230 g Wasser von  $58^{\circ}$ , bei  $107^{\circ}$  aber nur 17 g Wasser. Die Lösung

reagiert neutral; in Alkohol ist das Salz unlöslich. Thallinitrat  $\text{Tl}(\text{NO}_3)_3$  krystallisiert mit 3 bis 4 Molekülen Wasser, ist zerfließlich und leicht zeretzlich.

Aus alkalischen oder schwach sauren Lösungen des Thalliumhydroxyduls oder der Thallosalze fällt Schwefelwasserstoff Thalliumsulfür (Thallosulfid)  $\text{Tl}_2\text{S}$  als amorphes oder krystallinischen Niederschlag (mikroskopische Tetraeder) von fast schwarzer (dunkelbrauner) Farbe, leicht löslich in verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure, schwerer in Salzsäure oder in organischen Säuren. Thalliumsulfid oder Thallisulfid  $\text{Tl}_2\text{S}_2$  ist eine schwarze, weiche Masse; es vereinigt sich mit Alkalisulfiden zu Sulfosalzen. Thallosulfat  $\text{Tl}_2\text{SO}_4$  krystallisiert in rhombischen Prismen und ist mit Kaliumsulfat isomorph. Es giebt mit letzterem Salze einen Thalliumalaun  $\text{AlTl}(\text{SO}_4)_2 + 12\text{H}_2\text{O}$ , der dem Kaliumalaun ganz ähnlich ist. Das wenig beständige Thallisulfat  $\text{Tl}_2\text{SO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$  bildet eine andere Reihe von Alaunen, in denen das Aluminium der gewöhnlichen Alaune durch dreiwertiges Thallium ersetzt ist.

Thallium  
und Schwefel.

Thalliumchlorür  $\text{TlCl}$  wird aus den Lösungen der Oxydulsalze durch Salzsäure als körniger, dem Chlorsilber ähnlicher Niederschlag gefällt. Schwer löslich in Wasser, ist daher zum Nachweis des Thalliums geeignet, giebt aber mit Platinchlorid ein dem Kaliumplatinchlorid entsprechendes Doppelsalz  $\text{Tl}_2\text{PtCl}_6$ .

Thallium-  
chlorür.

Das Thalliumbromür  $\text{TlBr}$  und Thalliumjodür  $\text{TlJ}$  gleichen in hohem Grade dem Bromsilber und Jodsilber, nur ist das Thalliumjodür frisch gefällt etwas dunkler gelb als das Jodsilber. Sie sind noch viel schwerer in Wasser löslich als Thalliumchlorür; 1 g Thalliumjodür bedarf zur Lösung etwa 10 Liter kaltes, aber nur 800 ccm siedendes Wasser.

Thalliumfluorür  $\text{TlF}$  ist dagegen außerordentlich leicht löslich in kaltem Wasser (1 g in  $1\frac{1}{4}$  ccm) und fällt beim Erwärmen der Lösung heraus; es krystallisiert in farblosen Oktaedern.

Thalliumchlorid  $\text{TlCl}_3$  entsteht bei der Einwirkung von Chlor auf das Chlorür, bildet in Wasser leicht lösliche Krystalle, zersetzt sich aber bei  $100^\circ$  in Chlorür und Chlorgas.

Thallium-  
chlorid.

Thallokarbonat  $\text{Tl}_2\text{CO}_3$  bildet sich bei der Oxydation des Thalliums an feuchter Luft, und beim Sättigen des Hydroxyduls mit Kohlensäure, krystallisiert in prismatischen Nadeln und löst sich in 20 Teilen Wasser zu einer stark alkalischen Flüssigkeit.

Thallium  
und Kohlen-  
stoff.

Thallosilikat (S. 537) kann die Stelle von Alkalisilikat im Glase vertreten; ein mit Thalliumkarbonat aus Mennige und Quarzsand hergestelltes Flintglas ist leicht schmelzbar, härter, schwerer (spezifisches Gewicht 5,6) und von höherem Brechungsindex (bis 1,97) als das gewöhnliche Flintglas: man hat solches Thalliumglas zu optischen Zwecken empfohlen (Lamy).

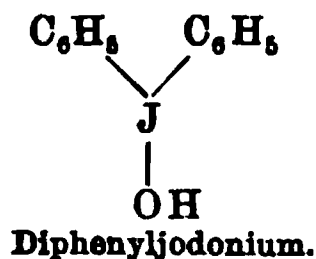
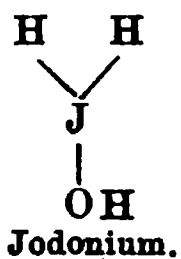
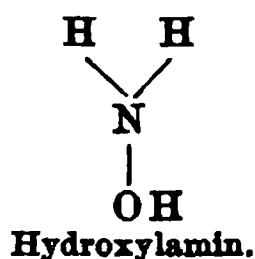
Thallium-  
glas.

Auch die schwer löslichen Thalliumsalze werden, innerlich gegeben, resorbiert; man hat versucht, Thalliumverbindungen an Stelle des Quecksilbers medikamentös zu verwenden. Sie wirken giftig (Ernährungsstörungen, Speichelfluss, wie bei Quecksilber; Herzaaffektionen, wie bei Kalium).

Physiologi-  
sche Wir-  
kung.

Durch Einwirkung von Schwefelsäure auf organische Jodoso-  
verbindungen (z. B. Jodosonaphtalin,  $\text{C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{JO}$ ) entstehen starke  
Basen, welche sich von einem dem Hydroxylamin analogen hypotheti-  
schen Jodonium ableiten.

Jodonium-  
verbindun-  
gen.



Die Jodoniumderivate haben groſse Ähnlichkeit mit den Thalliumverbindungen; ihre Salze sind ebenfalls giftig.

Geschichtliches.

Das Thallium wurde 1861 von Crookes mit Hülfe der Spektralanalyse im Selenschlamm der Schwefelsäurefabrik zu Tilkerode am Harz entdeckt. Seine genauere Untersuchung und die Feststellung der metallischen Natur des Thalliums unternahm Lamy 1862.

Die Entdeckung des merkwürdigen Metalles, welches durchaus nicht in die elektrochemische Spannungsreihe von Berzelius hineinpassen wollte, war von auſserordentlicher theoretischer Bedeutung. In seinem Hydroxydul und Karbonat den Alkalien täuschend ähnlich, in den Halogenverbindungen dem Silber und dem Golde analog, in dem Aussehen des Metalles und des Sulfürs sehr an das Blei erinnernd, bildete das Thallium plötzlich eine Brücke zwischen zwei Gruppen von Metallen, deren Eigenschaften scheinbar in diametralem Gegensatze zu einander standen.

### Scandium, Sc; Yttrium, Y; Lanthan, La; Ytterbium, Yb.

Atomgewichte: Sc = 43,78; Y = 88,35; La = 137,59; Yb = 171,88.

Während die bisher behandelten dreiwertigen Erdmetalle sich direkt an das Aluminium anschliessen und nur das letzte Glied der Reihe, das Thallium, in seinem Verhalten eine gewisse Unsicherheit zeigt, die durch sein ungewöhnlich hohes Atomgewicht bedingt ist, giebt es noch eine Nebenreihe von Erdmetallen, welche ebenfalls dreiwertig sind, wie das Aluminium, aber in ihrem Verhalten mehr an das Bor (S. 375) erinnern. Das erste Element dieser Reihe ist das Scandium oder Ekabor.

Scandium.

Das Scandium findet sich im Euxenit, Gadolinit, Yttrotitanit und Keilhaut. Es ist in freiem Zustande noch nicht isolirt worden; das Scandiumsesquioxyd  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  erhält man durch Glühen seines Hydroxyds oder Nitrats als ein weisses, lockeres, unschmelzbares Pulver vom specifischen Gewicht 3,86, das beim Kochen in konzentrirter Salzsäure und Salpetersäure löslich ist. Das Hydrat  $\text{Sc}(\text{OH})_3$  fällt als gelatinöser Niederschlag aus den Salzlösungen durch Alkalien und ist im Überschufs derselben nicht löslich. Das Nitrat krystallisirt in kleinen Prismen und wird beim Erhitzen leicht zersetzt. Das Sulfat  $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$  bildet mit Kaliumsulfat ein Kaliumscandiumsulfat  $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{K}_2\text{SO}_4$ , das sich in warmem Wasser, nicht aber in Kaliumsulfatlösung auflöst. Das Funkenspektrum des Scandiumchlorids zeigt eine groſse Anzahl sehr heller Linien.

Geschichtliches.

Mendelejeff hatte bereits im Jahre 1869 die Existenz einer ganzen Reihe dreiwertiger Elemente vorausgesagt, welche sich in ihren Eigenschaften an das Bor anschliessen sollten. Das erste dieser Elemente nannte er Ekabor und berechnete, daſs es ein Atomgewicht 44 und ein Oxyd vom specifischen Gewicht  $3\frac{1}{2}$  besitzen müsse. Nilson und Cleve entdeckten 1879 das Ekabor in den genannten skandinavischen Mineralien und gaben ihm daher den Namen Scandium.

Yttrium.

Das Yttrium findet sich im Gadolinit, Yttrialit, Kainosit, Arrhenit, Yttrotitanit (Keilhaut), Fergusonit, Yttrotantalit, Polykras, Euxenit, Xenotim. Es läſst sich durch die Löslichkeit seines Kaliumdoppelsulfats leicht von anderen Erden trennen und durch das neutrale Chromat reinigen



(Muthmann und Böhm). Es wurde von Cleve untersucht; das Metall ist ein graues, politurfähiges Pulver, das mit glänzendem Lichte zu glutbeständigem  $Y_2O_3$  verbrennt; diese Eigenschaft des Yttriums findet Anwendung zur Herstellung von Glühstrümpfen (vgl. S. 584). Die Salze der Yttererde sind gut krystallisierende Verbindungen. Das gallertartige Oxydhydrat absorbiert Kohlensäure. Yttriumcarbid  $C_2Y$  vom specifischen Gewicht 4,13 entwickelt mit Wasser 72 Prozent Acetylen.

Gadolin fand 1794 im Gadolinit von Ytterby eine besondere Erde, welche Ekeberg 1797 als Yttererde bezeichnete. Diese Yttererde war aber noch ein Gemenge von sehr vielen schwer trennbaren Metalloxyden; erst Mosander zeigte 1843 Methoden, aus diesem Gemische eine reine Yttererde mit dem verhältnismässig niedrigen Atomgewicht 88 abzuscheiden. Geschichtliches.

Das Lanthan findet sich namentlich im Cerit; die daraus dargestellten Oxyde (Ceriterden) geben eine lanthanreiche Lösung, wenn man sie mit ganz unzureichenden Mengen von verdünnter Salpetersäure in der Hitze behandelt. Man verwandelt die Lösung in trockenes Sulfat, löst dieses in Eiswasser und erwärmt auf 25 bis 40°, wobei Lanthansulfat ausfällt, welches durch häufige Wiederholung dieses Verfahrens rein erhalten wird. Lanthan-carbid  $LaC_2$  bildet hellgelbe Krystalle vom specifischen Gewicht 5,0 und entwickelt mit Wasser Acetylen. Das Lanthan hat seinen Namen daher erhalten, dass es bei der Untersuchung der Ceriterden zunächst sich der Wahrnehmung entzog (vom griechischen *λανθάνειν*, *lanthanein*, sich verbergen). Lanthan. Geschichtliches.

Ytterbium trennt man von Scandium, mit dem es gemeinsam im Euxenit vorkommt, durch Erhitzen der gemischten Nitrate: dabei bleibt das Scandiumoxyd als schwer löslich zurück. Die Trennung ist ausserdem möglich durch das unlösliche Kaliumdoppelsalz des Scandiums. Ytterbium wurde von Nilson untersucht. Ytterbiumoxyd  $Yb_2O_3$  bildet ein weisses, glutbeständiges Pulver vom specifischen Gewicht 9,175. Das Oxyd bildet süßschmeckende, krystallisierende Salze. Das Oxydhydrat, welches durch Ammoniak gelatinös abgeschieden wird, zieht so wie Yttriumhydroxyd an der Luft Kohlensäure an. Ytterbium.

## Titan, Ti; Zirkon, Zr.

Atomgewichte: Ti = 47,79; Zr = 89,72.

Eine Reihe vierwertiger Erdmetalle schliesst sich an Kohlenstoff und Silicium an; sie zeigen unter einander eine sehr grosse Ähnlichkeit im Verhalten.

Das Titan ist sehr verbreitet, aber nirgends in reichlicher Menge vorhanden. In dampfförmigem Zustande ist es in der Sonnenatmosphäre enthalten; auch findet man es als Cyanstickstofftitan in Hochöfensublimaten. Die wichtigeren Mineralien, in welchen Titan enthalten ist, sind: Anatas, Rutil, Brookit, Titanit (kieselsaures Calcium mit Titansäureanhydrid), Perowskit (titansaures Calcium), Äschynit (Titansäure, Niobsäure, Cer- und Lanthanoxyde enthaltend) und endlich Titaneisen (titansaures Eisenoxydul). Der Bauxit von Baux und von Arkansas enthält nach Brauner 3 bis 3½ Prozent Titan. Durch die Verwitterung der Gesteinsarten, in denen titanhaltige Mineralien vorkommen, gelangt das Titan in den Boden und von hier in kleinen Mengen in den Pflanzen- und Tierkörper. Titan.

Das metallische Titan wird durch Schmelzen von Fluortitankalium mit Natrium und Zink unter einer Decke von Kochsalz als graues, mit grossem Glanze verbrennendes Metallpulver erhalten. Titanmetall.



Titan-  
dioxyd.

Titandioxyd  $\text{TiO}_2$  ist als Rutil dem Zinnstein isomorph. Als Anatas bildet es ebenfalls quadratische Krystalle, welche sich aber nicht auf die des Rutils zurückführen lassen; als Brookit endlich krystallisirt es im rhombischen Systeme; es ist demnach trimorph.

+

Titansäure.

Künstlich dargestellt ist es entweder ein weißes Pulver, welches beim Glühen gelb und braun wird, aber nicht schmilzt, oder es stellt Krystalle dar, welche mit denen des natürlich vorkommenden Rutils übereinstimmen; in letzterer Form erhält man es durch Glühen der amorphen Titansäure in einem Strome von Chlorwasserstoffgas, oder noch vollkommener dem Rutil gleichend, durch Zersetzung des titansauren Zinnoxiduls durch Kieselerde in der Glühhitze. Im Wasserstoffstrome geglüht, verwandelt sich das Dioxyd in das alaunbildende Sesquioxyd  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ . Die Titansäure (Titansäurehydrat), durch Behandlung des Dioxyds mit konzentrierter Schwefelsäure in der Hitze und Fällung der mit Wasser verdünnten Lösung mit Kalilauge dargestellt, ist ein flockiger Niederschlag, leicht löslich in verdünnten Säuren. Ihre Zusammensetzung soll der Formel  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  (analog der Kiesel- und Zinnsäure) entsprechen, aber beim Kochen zersetzt sie sich und läßt Metatitansäure  $\text{TiO}(\text{OH})_2$  zurück. Die titansauren Salze kommen theils natürlich vor, wie im Sphen oder Titanit als titansaures Calcium und im Titaneisen als titansaures Eisenoxydul, theils werden sie durch Zusammenschmelzen, oder auch auf nassem Wege künstlich erhalten. In Wasser sind sie meistens unlöslich. Ähnlich der Kieselsäure bildet auch die Titansäure Polysäuren.

Außer dem Dioxyd und Sesquioxyd bildet das Titan noch ein Monoxyd  $\text{TiO}$  und ein Trioxyd  $\text{TiO}_3$ .

Stickstoff-  
titan.

Das Titan hat eine außerordentlich große Neigung zur Vereinigung mit Stickstoff und bildet damit eine Reihe verschiedener krystallisirter Verbindungen; der beim Erhitzen des Titanmetalles im Stickgase bei  $800^\circ$  entstehende Körper besitzt die einfache Zusammensetzung  $\text{TiN}$ .

Titan-  
chlorid.

Durch Glühen von Rutilpulver mit Kohle im trockenen Chlorgase erhält man Titan-tetrachlorid  $\text{TiCl}_4$  als farblose Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1,76, welche bei  $135^\circ$  siedet, in ihren Eigenschaften außerordentlich an das Chlorsilicium (S. 467) und an das Germaniumtetrachlorid (S. 473) erinnert und mit Wasser sich sofort in Titansäure und Salzsäure zersetzt. Außerdem existirt ein Trichlorid  $\text{TiCl}_3$  und ein Titanchlorür  $\text{TiCl}_2$ . Titanfluorkalium  $\text{K}_2\text{TiF}_6 + \text{H}_2\text{O}$  krystallisirt in monoklinen Blättern, welche bei  $0^\circ$  177 Teile Wasser zur Lösung erfordern, aber in heißem Wasser leicht löslich sind.

Cyanstick-  
stofftitan.

Ein Titancarbid  $\text{TiC}$  kommt in stahlgrauen kleinen Würfeln im Gußeisen vor; Cyanstickstofftitan  $\text{TiCN}$  bildet kupferrote, glänzende Würfel, die sich in Hochofenschlacken vorfinden.

Geschicht-  
liches.

Das Titan wurde 1791 von Gregor im Titaneisen entdeckt. Klaproth wies es bald darauf im Rutil nach, und studirte seine chemischen Verhältnisse näher.

Zirkon.

Zirkonium kommt in einigen seltenen Mineralien, so als Silikat  $\text{ZrSiO}_4$  im Zirkon (Hyacinth) vor; in Nordkarolina ist der Zirkon in größeren Ablagerungen vorhanden.

Das Material ist in kompaktem Zustande nicht bekannt; man erhält es als schwarzes Pulver oder als krystallinische, antimonähnliche Blättchen vom specifischen Gewicht 4,15. Das Pulver ist selbstentzündlich, die Krystalle verbrennen erst im Knallgasgebläse. Von den Säuren wirkt nur die Flußsäure leicht auf Zirkonium ein.

Zirkonoxydhydrat  $\text{Zr}(\text{OH})_4$ , ein weißer, voluminöser, in Säuren löslicher Niederschlag, geht beim Erhitzen unter Erglühen in das sehr harte, unschmelzbare, weiße Zirkoniumdioxyd  $\text{ZrO}_2$  über. Zirkondioxyd oder Zirkonerde giebt, im Knallgasgebläse erhitzt, ein blendendweißes Licht (Zirkonlicht, S. 124); Zirkonerde findet daher auch hier und da Verwendung für Glühstrümpfe (vgl. unten). Mit Ätzkali geschmolzen, geht das Oxydhydrat in zirkonsaures Kalium über (ähnlich wie Silicium). Zirkoniumwasserstoff  $\text{ZrH}_2$ , aus Zirkonerde mit Magnesium im Wasserstoffstrome erhalten, ist eine schwarze Masse. Zirkonchlorid  $\text{ZrCl}_4$  und Zirkonfluorid  $\text{ZrF}_4$  gleichen ganz den analogen Titanverbindungen. Das Carbid des Zirkoniums  $\text{ZrC}_2$  ist bei  $100^\circ$  gegen Wasser noch beständig und bildet schöne, undurchsichtige, sehr harte, nur im elektrischen Ofen schmelzbare Krystalle.

## Cer, Ce (Praseodym, Pr; Neodym, Nd; Samarium, Sa).

Atomgewichte: Ce = 138,00; Pr = 139,41; Nd = 142,52; Sa = 149,20.

Das Cer ist ein zwar nicht sehr häufig, aber doch in nicht unbeträchtlichen Mengen vorkommendes Element. Der Cerit enthält etwa 60 Prozent Cer; außerdem wurde das Cer noch in zahlreichen schwedischen, grönländischen, finnischen und amerikanischen Mineralien gefunden.

Ausgangsmaterial für die Darstellung des Cers und der es begleitenden selteneren Ceritmetalle ist außer dem Cerit neuerdings namentlich der Monazitsand geworden, von dem in Brasilien und besonders in Nordkarolina große Lager aufgefunden worden sind, welche ihres Thorgehaltes wegen ausgebeutet werden. Man schließt den Sand mit konzentrierter Schwefelsäure auf, calcinirt die erhaltenen Sulfate und trägt sie in fein gepulvertem Zustande unter gutem Umrühren in ein Gemisch von Wasser und Eis ein. Aus der Lösung wird das Cer durch Natriumsulfat gefällt; auch Ammoniumpersulfat ist ein geeignetes Reagens zur Scheidung der Ceriterden (Witt und Theel). Darstellung.

Das freie Cer wird durch Elektrolyse des Chlorids als ein eisen- Cermetall.  
graues, sehr dehnbares Metall vom specifischen Gewicht 6,73 erhalten. Das Metall verbrennt an der Luft sehr leicht unter heller Lichterscheinung zu Cerdioxyd  $\text{CeO}_2$ . Der Cerwasserstoff  $\text{CeH}_2$  wird durch Einwirkung von Wasserstoffgas auf ein Gemenge von Cerdioxyd und Magnesium als braunrote, mit Flamme brennbare Masse erhalten. r.

Von den Oxyden des Cers, dem Cerssesquioxyd  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ , dem Cerdioxyd  $\text{CeO}_2$  und dem orangebraunen Certrioxyd  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  ist nur das Dioxyd glühbeständig; die Mehrzahl der charakteristischen Salze leitet sich aber von dem dreiwertigen Cer ab; wichtig für die Abscheidung ist die Eigenschaft des Cerosulfats  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ , mit Natriumsulfat ein in Wasser schwer lösliches, in konzentrierter Glaubersalzlösung fast ganz unlösliches Doppelsalz zu liefern (100 ccm einer solchen Lösung enthalten nur 5 mg Cer). Die Salze des vierwertigen Cers sind gelb; das Cerisulfat  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  geht leicht in basische Sulfate über. Cercarbid  $\text{C}_2\text{Ce}$  stellt durchsichtige, rötlichgelbe Krystalle vom specifischen Gewicht 5,23 dar, und entwickelt mit Wasser Acetylen.

Das Cer wurde 1803 gleichzeitig von Klaproth sowie von Berzelius Geschicht-  
und Hisinger entdeckt; seinen Namen hat das Metall, wie auch das liches.

Mineral Cerit, aus dem es dargestellt wurde, von dem damals entdeckten Planeten Ceres.

Das Cer hat ein nur um 1,5 Einheiten höheres Atomgewicht als das Lanthan, und mit diesem Umstande hängt offenbar die merkwürdige Erscheinung zusammen, daß das Cer, ein im Grunde vierwertiges Element, in den Salzen mit Vorliebe dreiwertig auftritt, wie das Lanthan, und diesem sich dann außerordentlich ähnlich verhält. Die Elemente mit nächst höherem Atomgewicht (vgl. S. 61), das Praseodym und das Neodym, sind ebenfalls dem Lanthan und Cer außerordentlich ähnlich, erinnern aber auch an Wismut.

Praseodym,  
Neodym.

Nach der Abscheidung des Cers, des Thors und der Hauptmenge des Lanthans (S. 579) stellt man die Nitrate her, welche unter Zusatz von Ammoniumnitrat sehr häufig aus verdünnter Salpetersäure umkrystallisiert werden, bis man Fraktionen erhält, die selbst in konzentrierter Salpetersäure ziemlich leicht löslich sind und aus dem rotvioletten Neodymammoniumnitrat  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 + 2\text{NH}_4\text{NO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$  bestehen, während das intensiv lauchgrün gefärbte Praseodymammoniumnitrat  $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 + 2\text{NH}_4\text{NO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$  etwas schwerer löslich ist, wenngleich noch nicht so schwer löslich wie das entsprechende Lanthansalz.

Geschicht-  
liches.

Didym.

Samarium.

Mosander glaubte 1840 aus dem Cerit das einheitliche Oxyd eines neuen Metalles abgeschieden zu haben, welches er als den Zwillingsbruder des Lanthans ansah und daher mit dem Namen Didym belegte (vom griechischen *δίδυμοι*, *didymoi*, die Zwillinge). Später zerlegte Auer von Welsbach durch fraktionierte Krystallisation der in ihrer Mischung farblosen Nitrate das Didym wiederum in zwei Elemente, die er Neodym und Praseodym nannte. An die Elemente Lanthan, Cer, Neodym, Praseodym schließt sich noch das Samarium an, ein Element, dessen Stellung im periodischen System (vgl. Schluss) noch ziemlich unsicher ist. Es findet sich im Orthit und Thorit; sein Oxyd  $\text{Sa}_2\text{O}_3$ , nur mit großer Mühe aus den Mineralien darstellbar, ist ein weißes Pulver, das sich in Säuren mit gelber Farbe löst; das weiße Hydrat ist dem Aluminiumhydroxyd ähnlich, aber in Alkalien unlöslich; die Salze schmecken süß adstringierend; ein Peroxyd  $\text{Sa}_4\text{O}_9$  (?) wird aus den Salzlösungen durch Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak erhalten als gelatinöser Niederschlag, der leicht Sauerstoff abgibt.

## Thor, Th.

Atomgewicht: 230,80. Spezifisches Gewicht: 11.

Vor-  
kommen.

Das Thor kommt in sehr vielen Mineralien vor, welche seltene Erden enthalten; am reichsten daran ist der Thorit (rund etwa 50 Prozent Thor) und der Orangit. Kleinere und wechselnde Mengen von Thor enthält der Pyrochlor, Gadolinit, Monazit, Äschynit, Samarskit, Euxenit, Polykras.

Darstellung.

Zur Darstellung von Thorverbindungen im Laboratorium geht man am bequemsten von Glühstrumpfresten aus; in der Technik benutzt man Monazitsande. Die dabei von den Fabrikanten benutzten Methoden werden geheim gehalten; zum Ziel gelangt man auf folgende Weise: Die gesammelten Glühstrumpfreste oder die mit Ätzalkali verschmolzenen, mit Wasser und schwefliger Säure extrahierten Monazitsande werden mit konzentrierter Schwefelsäure zum Brei verrieben, bis zur staubigen Trockne calciniert und

in fein gepulvertem Zustande unter sehr gutem Rühren allmählich in ein Gemisch von Wasser und Eis eingetragen. Aus der Lösung fällt man, nachdem etwa vorhandenes Cer durch Natriumsulfat abgeschieden ist, das Thor durch Natriumnitrit in Form seines Hydroxydes  $\text{Th}(\text{OH})_4$ . Zur weiteren Reinigung kann man dieses Thorhydroxyd in Citronensäure auflösen, mit Ammoniak und Schwefelammonium die Verunreinigungen (Eisen u. a. m.) herausfällen und die Thorerde, die bei Gegenwart der organischen Säure auf kein einziges Fällungsmittel reagiert, durch Eindampfen und Glühen wiedergewinnen.

Das Thor metall krystallisirt regulär in kleinen sechsseitigen Tafeln von grauer Farbe und vom specifischen Gewicht 11,0. Seine specifische Wärme hat den winzigen Betrag von 0,0276; also die Wärmemenge, welche z. B. erforderlich ist, um 1 kg eiskaltes Wasser zum Sieden zu bringen, würde ausreichen, um fast 40 kg Thor metall von  $0^\circ$  auf  $100^\circ$  zu erhitzen. Beim Erhitzen verbrennt das Thor zu Thordioxyd (Thorerde)  $\text{ThO}_2$ , unter glänzender Feuererscheinung. Das Thordioxyd krystallisirt in regulären Würfeloktaedern vom specifischen Gewicht 10,2 und unterscheidet sich von den Dioxyden des Siliciums und des Titans außer durch dieses hohe specifische Gewicht auch durch das vollkommene Fehlen irgend welcher sauren Eigenschaften.

Dagegen ist das Thorhydroxyd  $\text{Th}(\text{OH})_4$  in Säuren leicht löslich; nur mit sehr schwachen Säuren (z. B. salpetrige Säure, schweflige Säure, Stickwasserstoffsäure) vermag es keine Salze zu bilden; es gehört zu den ausschließlich vierwertig auftretenden Edelerden und wird daher auch nicht, wie das Cerdioxyd, durch wässrige schweflige Säure reduziert. Die Salze des Thors mit Mineralsäuren sind bei  $0^\circ$  beständig, aber gegen Erwärmung sind ihre Lösungen außerordentlich empfindlich; es bilden sich dabei unlösliche Niederschläge, augenscheinlich durch Polymerisation. Der Thorwasserstoff  $\text{ThH}_2$  ist eine grauschwarze Masse, die beim Erhitzen unter lebhaftem Erglühen unter Flammenbildung verbrennt. Das Thornitrat  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 + 6\text{H}_2\text{O}$  krystallisirt in spitzen Doppelpyramiden, die an den Polecken abgestumpft sind; es wird durch Eintragen von reinem Thorhydroxyd in kalte Salpetersäure dargestellt und ist das technisch wichtigste Thorsalz, welches für Beleuchtungszwecke in den Handel kommt. Das Thorsulfat  $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$  löst sich in wasserfreiem Zustande leicht in der fünffachen Menge Eiswasser; beim Erwärmen dieser Lösung scheiden sich wasserarme, unlösliche Salze aus, welche erst durch Calciniren wieder in das in Eiswasser leicht lösliche wasserfreie Sulfat übergehen. Dieses Verhalten erinnert sehr an dasjenige des Cers und vieler anderer Ceriterden; aber charakteristisch für das Thorsulfat ist, daß es mit Natriumsulfat keinen Niederschlag giebt, sondern damit ein lösliches Doppelsalz bildet. Das Thorcarbid  $\text{ThC}_2$  hat das specifische Gewicht 8,96 bei  $18^\circ$  und entwickelt mit Wasser viel Acetylen neben anderen Kohlenwasserstoffen. Die Thorverbindungen besitzen, wie die Baryumsalze (S. 523), unter Umständen Radioaktivität (Rutherford).

Die elektrische Beleuchtung beruht gegenwärtig, da ein direkter praktisch ausführbarer Übergang der elektrischen Energie in Lichtenergie noch nicht bekannt ist, auf dem verhältnismäßig rohen Verfahren, durch den elektrischen Strom hohe Temperaturen zu erzeugen und dadurch feuerfeste Substanzen zum Glühen zu bringen, wodurch die Wärmeenergie nur zum kleinen Teile in Lichtenergie umgesetzt wird. So lange die Elektrizität sich darauf beschränkt, hohe Temperaturen zu erzeugen, um glühfeste Substanzen zum

Gasglühlichtbeleuchtung.

Glühen, also zum Lichtausstrahlen zu bringen, so lange muß sie, ökonomisch betrachtet, denjenigen Methoden unterlegen bleiben, die diese hohen Temperaturen durch Gasverbrennung erzeugen. Dies geschieht bereits bei dem Drummond'schen Kalklicht und dem Zirkonlicht (S. 124), aber in viel vollkommenerer Weise durch das Auer'sche Glühlicht. Ein kegelförmiges Aschenskelett aus Cer- und Thoroxyd, erhalten durch Tränken eines Tüllgewebes mit den Lösungen der Nitrate von Cer und Thor und darauf folgendes Glühen, wird durch einen Bunsenbrenner zur Weißglut erhitzt und dadurch ein höchst intensives Licht erzeugt. Das Thor besitzt nächst dem Uran von allen Elementen die niedrigste spezifische Wärme und erscheint schon dadurch hervorragend geeignet, als Träger von Stoffen zu dienen, welche die Umwandlung der in der Bunsenflamme erzeugten chemischen Energie in Lichtenergie bewirken sollen. Dazu kommt die enorme Oberflächenentwicklung, welche sich durch die äußerst poröse schaumartige Asche der mit Thorsalzen imprägnirten Gewebe erreichen läßt. Das Strahlungsvermögen von reiner Thorerde weicht freilich nicht weit von demjenigen der Zirkonerde, der Magnesia oder anderer unschmelzbarer, zum Glühen erhitzter Substanzen ab, aber sobald man geringe Mengen anderer Elemente, welche eine wechselnde Valenz besitzen und daher in der Bunsenflamme Oxydations- und Reduktionsprozessen unterliegen können, der Thorerde beimengt, tritt ein enormer Lichteffekt auf. Praktisch hat sich der Zusatz von 1 Prozent Cer zu der Thorerde als besonders günstig erwiesen; durch Zusatz anderer Erden läßt sich die Nüance der Flamme etwas modifizieren.

Experi-  
mente mit  
Auerlicht.

Sehr interessante Demonstrationsversuche lassen sich mit Gasglühlichtlampen anstellen, indem man drei vollkommen gleiche Bunsenbrenner unter drei Gefäßen, die je 1 Liter Wasser enthalten, entzündet, und durch die Erwärmung des Wassers die von den Brennern geleistete Wärmeenergie mißt. Nachdem man sich überzeugt hat, daß alle drei Brenner die betreffende Wassermenge in gleicher Zeit zum Sieden bringen, setzt man auf einen der Brenner einen Glühkörper aus reinem Thor, auf den zweiten einen der käuflichen Glühstrümpfe mit 99 Prozent Thorerde und 1 Prozent Ceroxyd, während der dritte Brenner als Kontrollbrenner keinen Glühstrumpf erhält. In dem Maße, als Lichtenergie erzeugt wird, tritt viel weniger Wärmeenergie auf; bei dem Thor-Cerkörper wird mehr als  $\frac{1}{4}$  der erzeugten Energie als Licht ausgestrahlt und dementsprechend das Wasser z. B. in derselben Zeit, in der der Kontrollbrenner es um 22° erwärmt, durch den Auerbrenner nur um etwa 16° erwärmt (Killing).

Geschicht-  
liches.

Der Thorit wurde von Esmark entdeckt und von Berzelius untersucht, der 1828 darin die Thorerde auffand. Er entlehnte diese Namen dem nordischen Sagenkreise, in welchem der altdeutsche Donnergott Thor eine wichtige Rolle spielt.

## Vanadin, V; Niob, Nb; Tantal, Ta.

Atomgewichte: V = 50,99; Nb(Ko) = 93,02; Ta = 181,45.

Wir haben in dem Phosphor, Arsen, Antimon eine Gruppe von Metalloiden kennen gelernt (S. 324 bis 375), welche sich als fünfwertig und dreiwertig an den Stickstoff anschließt. Außerdem giebt es aber noch eine Nebengruppe fünf- und dreiwertiger Elemente, welche zu den Erdmetallen gehören, da ihre Sesquioxyde der Thonerde analog mit Schwefelsäure und Alkalisulfaten Alaune liefern.

Vanadin.

Das Vanadin ist ein häufiges, aber überall nur in sehr geringen



Mengen vorkommendes Element; es begleitet das Blei, Kupfer, Nickel, Kobalt, Uran und Eisen, den Phosphor, ja auch die Alkalien und findet sich daher in vielen Produkten der chemischen Großindustrie häufig spurenweise vor (in Soda, Aetznatron, Pottasche, Natriumphosphat).

Manche Pflanzen (die Zuckerrübe, die Weinrebe und viele Waldbäume) nehmen das Vanadin mit Vorliebe aus dem Boden oder aus den dem Boden zugeführten Nährsalzen auf und daher reichert es sich z. B. in der Rübenmelasse an. Das Vanadinmetall ist durch Reduktion von Vanadinsäure mit Kohle in einer Wasserstoffatmosphäre im elektrischen Ofen in silberglänzenden Krystallen vom spezifischen Gewicht 5,8 erhalten worden, enthielt aber noch 4,4 Prozent Kohlenstoff; durch Glühen des Chlorürs  $\text{VOCl}_2$  im Wasserstoffstrom, sowie durch Elektrolyse der salzsauren Lösung eines Alkalivanadats (Cowper-Coles) soll es rein erhalten werden. Im Sauerstoffgase verbrennt es zu Vanadinpentoxyd  $\text{V}_2\text{O}_5$ , intermediäre Oxyde sind  $\text{V}_2\text{O}$ ,  $\text{VO}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3$  und  $\text{VO}_2$ , vollkommen den Oxyden des Stickstoffs entsprechend; nur sind die Eigenschaften des schwarzen Sesquioxids vom spezifischen Gewicht 4,7 sehr weit entfernt von denjenigen des Salpetrigsäureanhydrids (S. 174). Mit Stickstoff verbindet sich das Vanadin beim Erhitzen sehr leicht zu Vanadinnitrid  $\text{VN}$ , auf Umwegen ist auch ein Vanadindinitrid  $\text{VN}_2$  erhalten worden; diese Nitride sind dunkel gefärbte Körper, welche mit Wasser und mit Alkalien Ammoniak entwickeln. Das Ammoniumvanadat  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  leitet sich von der der Metaphosphorsäure  $\text{HPO}_3$  entsprechenden Metavanadinsäure  $\text{HVO}_3$  ab; es bildet farblose Krystalle, welche sich beim Erhitzen unter Ammoniakverlust erst gelb, dann rostbraun färben. Es löst sich erst in der hundertfachen Menge kalten Wassers und ist in gesättigter Salmiaklösung ganz unlöslich; Wasserstoffsuperoxyd verwandelt es in das dem Kaliumpermanganat analog zusammengesetzte Ammoniumpervanadat  $\text{NH}_4\text{VO}_4$ . Von den Chloriden des Vanadins ist das apfelgrüne Dichlorid  $\text{VOCl}_2$  fest und glühbeständig, das pfirsichrote Trichlorid  $\text{VOCl}_3$  zerfließlich, das braunrote Tetrachlorid  $\text{VOCl}_4$  flüssig (Siedepunkt  $134^\circ$ , spezifisches Gewicht 1,86); seine Dampfdichte entspricht der Formel  $\text{VOCl}_4$  (gefunden 6,78, berechnet 6,68); außerdem existieren zahlreiche Oxychloride, von denen wir die dem Phosphoroxychlorid entsprechende Verbindung  $\text{VOCl}_3$  (Siedepunkt  $127^\circ$ , spezifisches Gewicht 1,8, Dampfdichte 6,4) hervorheben. Mit Kohle im elektrischen Ofen erhitzt, bildet Vanadin ein sehr hartes, krystallinisches Carbid  $\text{VC}$  von metallischem Aussehen und dem spezifischen Gewicht 3,4.

Vanadin-  
saures Am-  
monium.

Das Vanadin wurde 1830 von Sefström entdeckt. Seine Verbindungen wurden 1867 von Roscoe genauer studirt. Man verwendet es in Form des Ammoniumvanadats  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  als Sauerstoffüberträger im Anilinschwarzdruck und zur Darstellung von Merktinte; zu diesen Zwecken wird das vanadinsaure Ammonium aus Eisenschlacken oder aus Bohnerz, auch aus Uranpecherz technisch dargestellt. Neuerdings ist im Roscoelit, einem kalifornischen Mineral, eine reiche Quelle für Vanadin erschlossen und gleichzeitig eine neue Verwendung des Metalls zu Legierungen in Aussicht genommen: die Zugfestigkeit des Aluminiums (und ebenso die des Eisens und Kupfers) soll durch Vanadinzusatz erheblich zunehmen.

Geschicht-  
liches.  
Verwen-  
dung.

Das Niob (Kolumbium),  $\text{Nb} = 93,02$ , kommt in einigen unter dem Namen Kolumbite und Tantalite zusammengefaßten Mineralien in Bayern, Schweden und Nordamerika vor. Von seinem Vorkommen in den Kolumbiten hat man das Niob auch Kolumbium genannt.

Niob ist ein glänzend stahlgraues Metall vom spezifischen Gewicht 7,06, welches, an der Luft erhitzt, zu Niobpentoxyd verbrennt. Man kennt drei den Vanadinoxiden entsprechende Oxyde des Niobs, das Nioboxyd  $\text{NbO}$ , Niobdioxyd  $\text{NbO}_2$  und Niobpentoxyd  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ; ferner sind folgende

Niob.

Chlorverbindungen bekannt: das Niobtrichlorid  $\text{NbCl}_3$ , das Niobpentachlorid  $\text{NbCl}_5$  und das Nioboxychlorid  $\text{NbOCl}_2$ . Entsprechende Verbindungen liefern Brom und Fluor. Aus dem Oxychlorid und dem Pentachlorid entsteht mit Wasser die Niobsäure; von ihr und von den Polyniobsäuren leiten sich Niobate ab, z. B. Kaliumhexaniobat  $\text{Nb}_6\text{O}_{19}\text{K}_3 + 16\text{H}_2\text{O}$ . Das Niob wurde von Rose 1844 entdeckt.

Tantal.

An das Niob schließt sich nach Vorkommen und Eigenschaften eng das Tantal an mit dem Atomgewicht  $\text{Ta} = 181,45$ . Tantal ist von Berzelius als glänzend schwarzes Pulver vom spezifischen Gewicht 10,08 beschrieben worden, das, wie Niob, an der Luft zu Tantalpentoxyd  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  verbrennt. Die Tantalsäure  $\text{HTaO}_3$  bildet in Wasser unlösliche Tantalate. Außer dem Tantalpentachlorid  $\text{TaCl}_5$  ist noch eine Stickstoffverbindung, das Tantalnitrid  $\text{TaN}$ , bekannt; diese Verbindung beweist die Ähnlichkeit des Tantals mit Vanadin. Das Tantal wurde von Hatchett 1801 entdeckt.

Ebenfalls zu den Erden gehörig müssen wir noch vier Elemente ansehen, welche teils noch nicht rein dargestellt, teils wegen ihres seltenen Vorkommens noch nicht genügend untersucht sind, um jedem einen sicheren Platz im periodischen Systeme einräumen zu können. Diese vier Elemente sind: das sehr stark basische Gadolinium (Atomgewicht  $\text{Gd} = 155,57$ ), das Terbium (Atomgewicht  $\text{Tb} = 158,80$ ), das Erbium (Atomgewicht  $\text{Er} = 164,70$ ) und das Thulium (Atomgewicht  $\text{Tu} = 169,40$ ). Sie finden sich in einigen seltenen norwegischen Mineralien, so in dem bereits erwähnten Gadolinit und im Samarskit von Nordkarolina. Von der chemischen Eigenschaft dieser Elemente weiß man noch recht wenig.

### Allgemeines über Scheidung und Bestimmung der Erden.

Wenn wir von den ganz seltenen, keine industrielle Verwendung findenden Erdmetallen absehen, so kommen in analytischer Hinsicht von den im letzten Abschnitte abgehandelten Metallen nur das Aluminium, Thallium, Cer, Thor und Vanadin in Betracht. Die Thonerde wird an ihrer Löslichkeit in Alkalilauge erkannt und aus dieser Lösung durch Chlorammonium wieder abgeschieden; mit etwas Kobaltnitrat vor dem Lötrohre erhitzt, giebt sie eine blaue ungeschmolzene Masse (Unterschied von Zinkoxyd, welches mit Kobalt eine grüne Masse bildet). Zur Scheidung der Thonerde von der Phosphorsäure versetzt man die Lösung des Phosphats in Natronlauge mit Barytwasser, wobei Baryumphosphat niederfällt, Thonerde in Lösung bleibt. Bei quantitativen Bestimmungen der Thonerde fällt man sie mit Ammoniak nur in ganz geringem Überschufs oder verdunstet die Hauptmenge des überschüssig zugesetzten Ammoniaks wieder, da Thonerdehydrat in starkem Ammoniak spurenweise löslich ist.

Das Thallium ist dadurch sehr scharf charakterisirt, daß es wie ein Edelmetall durch Zink aus seinen Salzen in freier Form gefällt werden kann und ein unlösliches Jodür und Sulfür bildet; man wägt es in Form des Jodürs.

Cer und Thor hat man erst in den letzten Jahren mit Genauigkeit scheiden und bestimmen gelernt, seitdem diese Metalle technische Wichtigkeit für die Beleuchtungsindustrie erlangt haben. Sie sind gemeinsam charakterisirt durch das höchst merkwürdige Verhalten ihrer Sulfate, welche im



trockenen Zustände hohe Temperaturen vertragen, ohne Schwefelsäure zu verlieren, sich bei 0°, wenn man eine spontane Erwärmung durch sehr sorgfältiges Rühren vermeidet, in Eiswasser leicht auflösen, aber dabei Lösungen bilden, welche gegen Erwärmung ganz außerordentlich empfindlich sind. In diesen Lösungen ist das Cer durch Natriumsulfat, das Thor durch Natriumnitrit oder Stickstoffkalium (S. 484) fällbar. Zur quantitativen Bestimmung des Cers neben Thor schlägt man nach Knorre bequemer einen maßanalytischen Weg ein: man versetzt die gelb bis orange gefärbte Cerisalzlösung, welche man beim Kochen von mit Schwefelsäure im nicht zu großen Überschuß angesäuerter Cerosalzlösung mit Ammoniumpersulfat erhält, mit Wasserstoffsuperoxydlösung von bekanntem Gehalt bis zur Entfärbung und titriert den geringen Überschuß von Wasserstoffsuperoxyd sofort mit Permanganat zurück.

Für die Scheidung des Vanadins ist die Flüchtigkeit seines beim Glühen mit Kohle im Chlorstrom leicht entstehenden Oxychlorids, sowie die Unlöslichkeit des Ammoniumvanadats in Salmiaklösung von Wichtigkeit. Vanadinsäure löst sich beim Kochen mit Oxalsäure unter Reduktion mit blauer Farbe, in Kaliumoxalatlösung mit gelber Farbe; aus dieser Lösung fällt auf Zusatz von Alkohol und Essigsäure alles Vanadin als graugrünes Oxyd. Zur Wägung bringt man das Vanadin in Form von Ammoniumvanadat.

### V. Gruppe.

## Eisengruppe.

### Eisen, Fe.

*Synonyma:* *Σίδηρος* (griech.); *Ferrum* (lat.); *Fer* (franz.); *Iron* (engl.); *Железо* (scheljäso, russ.).

Atomgewicht: 55,80. Spezifisches Gewicht: 7,88. Schmelzpunkt gegen 1800°.

Im gediegenen Zustande findet sich das Eisen in der Natur nur selten, zunächst als sogenanntes Meteoreisen (Figur 265) in den Vorkommen  
des Eisens.

Meteorsteinen oder Aerolithen, aus dem Himmelsraume auf unseren Erdkörper herabgefallenen und immer noch von Zeit zu Zeit herabfallenden mineralischen Massen, über deren Ursprung man noch keineswegs im reinen ist, die aber ihrer chemischen Zusammensetzung nach genau gekannt sind und in zwei Arten zerfallen. Die eine Art besteht vorzugsweise aus gediegenem Eisen mit Nickel, sogenanntem Nickeisen, nebst geringen Mengen von Mangan, Kobalt, Wasserstoff und Spuren von

Fig. 265.

Stickstoff, die andere, seltenere Art ist ein Gemenge von verschiedenen krystallinischen Silikaten, wie Augit, Labrador, Albit und Hornblende ohne Eisen oder von sehr zurücktretendem Eisengehalte. Geringe Mengen von gediegenem Eisen in Gestalt von Körnern sind

*Ätzfiguren auf geschliffenem Meteoreisen.*

ferner im Basalt, im Glimmerschiefer und im Cerit gefunden; auch die losen Blöcke metallischen Eisens, die auf der Insel Disko an der Westküste Grönlands aufgefunden wurden, sind tellurischen Ursprungs und vielleicht durch Zersetzung des leichtflüchtigen Eisenkarbonyls (S. 604) entstanden (Cl. Winkler). Mit anderen Elementen verbunden findet sich das Eisen in der Natur außerordentlich verbreitet und bildet, vorzugsweise an Sauerstoff und Schwefel gebunden, eine große Anzahl sehr wichtiger und in mehr oder minder mächtigen Lagern vorkommender Mineralien, die man unter der Bezeichnung **Eisenerze** zusammenzufassen pflegt. Gewisse Verbindungen desselben finden sich ferner in Brunnen- und Mineralwässern, welche letzteren bei einem vorwiegenden Gehalte an Eisen den Namen **Eisensäuerlinge** und **Stahlquellen** führen. Auch in der organischen Natur ist das Eisen ziemlich verbreitet; so enthält namentlich der dem Blute eigentümliche rote Farbstoff: das Hämoglobin, Eisen als wesentlichen Bestandteil, ebenso der grüne Farbstoff der Pflanzen: das Chlorophyll.

Darstellung.

Eisen bildet sich durch Reduktion seiner Oxyde mit Kohle, läßt sich aber auf diese Weise nicht in reinem Zustande erhalten. Chemisch reines Eisen gewinnt man durch Reduktion von Eisenoxyd oder Eisenchlorür im Wasserstoffstrome und Zusammenschmelzen des an der Luft leicht entzündlichen (pyrophorischen) Metallpulvers mit dem Knallgasgebläse.

Eigen-  
schaften des  
chemisch  
reinen  
Eisens.

Das chemisch reine Eisen besitzt eine fast silberweiße Farbe, einen schuppig-muscheligen, zuweilen krystallinischen Bruch, ausgezeichneten Metallglanz und einen hohen Grad von Politurfähigkeit. Es ist duktil und hämmerbar, wird in der Rotglut weicher und zäher und besitzt die Eigenschaft, sich in der Weißglühhitze **zusammenschweißen** zu lassen, d. h. es lassen sich einzelne Stücke bei dieser Temperatur durch Hämmern oder Pressen zu einem einzigen vereinigen. In noch höheren Hitzegraden schmilzt es, gehört aber zu den strengflüssigsten, d. h. schwerst schmelzbaren Metallen. Aus dem geschmolzenen Zustande beim Erkalten erstarrend, zeigt es krystallinische Textur und liefert beim Anätzen mit verdünnten Säuren Ätzfiguren (vgl. Fig. 265 a. v. S.). Reines Eisen ist fähig, Gase bei Dunkelrotglut zu absorbieren und nach dem Erkalten zurückzuhalten. Bei gleicher Härte ist das Eisen von allen Metallen das zähste. Eine weitere Eigentümlichkeit des Eisens ist, daß es vom Magneten angezogen wird, d. h. magnetisch ist; es leitet Wärme und Elektrizität, aber bedeutend schlechter als Kupfer und Silber. Im Vakuum läßt sich das Eisen mit Hülfe des elektrischen Stromes verdampfen; im elektrischen Lichtbogen giebt es ein außerordentlich linienreiches Spektrum, durch dessen Studium leicht die Anwesenheit des Eisens auf dem glühenden Sonnenball festgestellt werden konnte.

In trockener Luft verändert sich das Eisen nicht, in feuchter dagegen bedeckt es sich bald mit einer Oxydschicht: es rostet; auch in

Lufthaltigem Wasser oxydirt es sich. Diese Oxydation des Eisens wird in der Technik durch einen Überzug von Zinn (Weißblech), von Zink (galvanisirtes Eisen) oder durch Anstriche verhindert. Eisen zersetzt bei gewöhnlicher Temperatur das Wasser direkt nicht; wird aber Wasserdampf über glühendes Eisen geleitet, so wird es auf Kosten des Sauerstoffs des Wassers oxydirt und der Wasserstoff wird frei. Hier-  
auf beruht eine Methode der Darstellung des Wasserstoffgases. Von verdünnten Säuren wird es unter Wasserzersetzung leicht aufgelöst, dagegen ist es in konzentrirten Säuren nur schwierig löslich. Durch Glühen oder durch Anätzen mit konzentrirter Salpetersäure von ganz bestimmter Konzentration und darauf folgendes Abwaschen mit Wasser erhält das Eisen ein sehr feines, aber festes und zähes Oxydhäutchen, welches es sehr widerstandsfähig macht; man nennt diesen Zustand Passivität (vergl. die ähnliche Erscheinung bei Aluminium).

Entsprechend der Schwierigkeit seiner Reindarstellung ist das Atomgewicht des Eisens noch nicht mit der wünschenswerten Genauigkeit bestimmt; Richards und Baxter fanden im Jahre 1900  $\text{Fe} = 55,46$ , was von dem oben gegebenen Werte nicht unerheblich abweicht. Der Mittelwert sämtlicher seit 1814 ausgeführter Bestimmungen ist sogar nur 55,18.

Atom-  
gewicht.

Das hüttenmännisch gewonnene Eisen ist keineswegs chemisch reines Eisen; es enthält eine ganze Reihe fremder Stoffe, die mit dem Eisen theils chemisch verbunden, theils damit legirt oder darin aufgelöst, theils rein mechanisch beigemengt sind. Man teilt die technischen Eisen-  
sorten in folgender Weise ein:

Technisches  
Eisen.

I. Roheisen mit über 2,3 Prozent Gehalt an fremden Stoffen, gewöhnlich 9 bis 10 Prozent Kohlenstoff, 2 bis 5 Prozent Silicium und Phosphor. Es schmilzt ohne vorhergehende Erweichung, ist daher nicht schmiedbar; bei gewöhnlicher Temperatur ist es spröde.

a) Graues Roheisen; es enthält die Hauptmenge des Kohlenstoffs als Graphit und hat eine graue Bruchfläche; es wird zu Gufs-  
waren verarbeitet und heisst daher Gufseisen.

b) Weißes Roheisen zeigt keine deutlich wahrnehmbare Graphit-  
ausscheidung, ist härter und spröder als graues Roheisen und dient fast nur zur Darstellung von schmiedbarem Eisen; mit 5 bis 20 Prozent Mangan und grobblättrig krystallinischem Bruche heisst es Spiegeleisen.

c) Eisenmangane, Eisenlegirungen mit mehr als 30 Prozent Mangan und 5 bis 7,5 Prozent Kohle, werden als Zusatz für schmiedbares Eisen benutzt.

II. Schmiedbares Eisen mit einem Gehalt an Kohle und sonstigen Beimengungen von weniger als 2,3 Prozent, meist von weniger als 1 Prozent, schmilzt höher als Roheisen, erweicht beim Erhitzen allmählich und ist daher schmiedbar; auch bei gewöhnlicher Temperatur ist es dehnbar, um so mehr, je reiner es ist.

a) Schweisseisen bildet sich in stark erweichtem Zustande und besteht aus einzelnen Eisenkörnern, die zusammenschweisbar sind, ist daher nicht von konstanter Zusammensetzung und enthält Schlacken. Die kohlenstoffreicheren Sorten, härter und deutlich härtbar, heißen Schweisstahl.

b) Flusseisen entsteht im flüssigen Zustande, ist daher einheitlich in seiner Zusammensetzung und schlackenfrei; die kohlenstoffreicheren, härteren und deutlich härtbaren Sorten heißen Flusstahl.

c) Nebenarten sind der Cementstahl und schmiedbarer Guß.

Darstellung  
des Roh-  
eisens.

Die Eisen als Oxyd enthaltenden Erze werden zur Entfernung von Schwefel, Arsen und anderen Verunreinigungen geröstet, d. h. im zerkleinerten Zustande an der Luft erhitzt und dann durch Kohle mit einem das Schmelzen der im Erze enthaltenen erdigen Beimengungen befördernden Zuschlage (gewissen Flußmitteln, wie Kalkstein, Quarz und dergleichen) in hohen Schachtöfen, den sogenannten Hochöfen, in stärkster Weißglühhitze reduziert. Das aus der schmelzenden Masse sich reduzierende Eisen ist das Roh- oder Gußeisen. Die erdigen Beimengungen vereinigen sich mit dem Zuschlage zur sogenannten Schlacke. Das sich im untersten Teile des Hochofens ansammelnde geschmolzene Eisen wird von Zeit zu Zeit abgestochen.

Hochofen.

Einen Hochofen neuerer Konstruktion zur Verhüttung von strengflüssigen Thoneisensteinen zeigt Figur 266 im Längsschnitt. An seinem unteren Ende münden die Düsen der Gebläse, durch welche die zur Unterhaltung der Verbrennung erforderliche Luft eingetrieben wird. Die Beschickung, abwechselnd Schichten von Erz und Zuschlag und Brennmaterial (Kohle oder Koks), wird durch die obere Öffnung (Gicht) eingeworfen und, sobald die brennende Masse niedersinkt, neue Beschickung zugeführt. Das reduzierte und geschmolzene Eisen und die gebildete Schlacke sammeln sich am untersten Teile des Ofens (Herd) an, zwei Schichten bildend, von denen die obere leichtere Schicht, die geschmolzene Schlacke, auf einer geneigten Ebene aus einer oberen Öffnung des Herdes nach aussen abfließt, während die untere Schicht: das geschmolzene Gußeisen, von Zeit zu Zeit aus einer besonderen Öffnung abgelassen und in Sandformen gegossen wird. Die wichtigsten chemischen Phasen des Hochofenbetriebes sind nachstehende: das in den unteren Partien des Ofens, wo die Temperatur am höchsten, durch die Verbrennung der Kohle gebildete Kohlendioxyd wird, durch die glühenden Kohlen-schichten des mittleren Teiles des Ofens (Schacht) streichend, zu Kohlenoxyd reduziert; weiter oben, wo sich der Ofen wieder verengt und die Temperatur jene der dunkeln Rotglut ist, wird das Eisenoxyd durch das Kohlenoxyd zu schwammigem, metallischem Eisen reduziert. Da aber die Temperatur hier nicht hoch genug ist, um das reduzierte Eisen zu schmelzen, so sinkt es mit dem Zuschlage in die heißeren Teile des Ofens herab, nimmt hier Kohlenstoff auf und verwandelt sich dadurch in Gußeisen, welches viel leichter schmilzt. Gleichzeitig entsteht aber aus der Gangart der Erze und dem Zuschlage die Schlacke (Aluminium- und Calciumsilikate), welche das geschmolzene Metall einhüllt und vor der oxydierenden Wirkung der Gebläse-luft schützt. In dem heißesten Teile des Ofens reduziert das geschmolzene Metall etwas Silicium aus der Schlacke und verbindet sich damit. Die kohlenoxydreichen Abgase liefs man früher aus der Gicht herausbrennen, gegenwärtig aber werden sie stets nutzbringend verwertet, meist zum Vorwärmer der Gebläseluft. Zur Ableitung dieser Gichtgase dient das in Figur 266 links abwärtsführende Rohr, an welchem man sich einen Ventilator angeschlossen zu denken hat. Das Anheizen eines Hochofens erfordert so lange Zeit, daß eine wöchentlich wiederkehrende Ruhepause in diesem wie in vielen anderen pyrochemischen Betrieben ganz ausgeschlossen ist. Ein Hochofen ist in der Regel mehrere Jahre ununterbrochen im Betriebe.

*Hochofen der Aysome-Gesellschaft.*

Darstellung  
des Stab-  
eisens.

Die Umwandlung des Gufseisens in Stabeisen geschieht durch das Bessemern (Windfrischen): Einleiten von komprimirter Luft in geschmolzenes Gufseisen; Gufstahl wird auch durch das  
Fig. 267.

#### *Bessemerbirne.*

Bessemer'sche Verfahren in großen Quantitäten fabrizirt. Durch geschmolzenes Gufseisen, welches sich in einem großen birnförmigen, aus Thon und Schmiedeeisen verfertigten Gefäße befindet (Figur 267), wird komprimirte Luft eingeblasen, wobei Kohlenstoff und Silicium vollständig oxydirt werden und sich Stabeisen bildet, und sodann so viel weißes Roheisen (Spiegeleisen) hinzugefügt, als nötig ist, um den Kohlenstoffgehalt auf jenen des Stahls zu bringen. Der geschmolzene Stahl wird dann sofort in Formen gegossen. Auf diese Weise lassen sich 6000 kg Roheisen in 20 Minuten in Stahl verwandeln. Der Bessemerstahl wird zu Geschützrohren, Lokomotivachsen, Eisenbahnschienen, Dampfkesseln und zu vielen anderen Zwecken verwendet.

Thomas-  
konverter

Während beim Bessemerprozeß die Entfernung des Kohlenstoffs und des Siliciums aus dem Roheisen erreicht wird, hat der Thomasprozeß die Scheidung des Eisens vom Phosphor zum Zweck, ebenfalls ohne Aufwand von Brennmaterial. Der Phosphor erteilt nämlich dem Eisen so üble Eigenschaften, daß früher stark phosphorhaltige Eisenerze entweder gar nicht oder doch nur in Mischung mit anderen reinen Eisenerzen verhüttet werden konnten. Durch den Thomasprozeß hat sich dieses Verhältnis vollkommen umgedreht; ein phosphorreiches Roh-

eisen wird heute geradezu nach dem Phosphorgehalt bezahlt, denn der Phosphor dient bei der Luftzufuhr im Thomaskonverter als notwendiges Heizmaterial und verläßt den Betrieb in Gestalt eines sehr gut verwertbaren Nebenproduktes, der Thomasschlacke (S. 333 und 532).

Der Thomaskonverter ist nichts anderes als eine meist in sehr großen Dimensionen ausgeführte Bessemerbirne, die aber statt mit „saurem Futter“ (d. h. mit einer Auskleidung von kieseläurereichem Thon), mit einem basischen Futter von totgebranntem Kalk (S. 572) versehen ist. Der Kalk verschlackt die Phosphorsäure, die sich beim Einpressen der Luft durch Verbrennen des im Roheisen vorhandenen Phosphors bildet.

Der Siemens-Martin-Prozeß bezweckt die Herstellung von Stahl (schmiedbares Eisen mit viel gebundenem Kohlenstoff, frei von Graphit Siemens-Martin-Prozeß.

Fig. 268

#### *Siemens-Martin-Prozeß im Regenerativofen.*

oder sonstigem mechanisch beigemengtem Kohlenstoff) durch Zusammenschmelzen von Roheisen mit Schmiedeeisenabfällen im Regenerativofen (Figur 268). Man benutzt dazu ein reines Roheisen; ein solches kann nur gewonnen werden, wenn nicht nur das verwendete Eisenerz, sondern auch die verwendete Kohle nicht zu Verunreinigungen des Rohproduktes Veranlassung giebt, wie dies bei Verwendung von Koks stets der Fall ist. Das beste Roheisen ist daher das Holzkohlen-



**Holzkohlen-roheisen.** roheisen, welches heute nur noch in sehr walddreichen Gegenden dargestellt werden kann, wo für das Holz eine anderweitige Verwertung nicht möglich ist. Ein vorzügliches Holzkohlenroheisen wird im Ural in Betrieben dargestellt, welche bereits eine ziemliche Ausdehnung erlangt haben und noch weiterer Entwicklung fähig sind.

**Statistik.** Die Weltproduktion an Roheisen betrug im Jahre 1890 27 152 000 Tonnen. Davon entfallen auf:

Nordamerika (Vereinigte Staaten)	9 348 000	Tonnen
Großbritannien	8 030 000	"
Deutschland (inkl. Luxemburg)	4 658 000	"
Frankreich	1 970 000	"
Österreich-Ungarn	946 000	"
Belgien (1889)	832 000	"
Rußland	746 000	"
Schweden	421 000	"

Der Wert des im Jahre 1889 in Deutschland (inkl. Luxemburg) dargestellten Roheisens betrug 217 370 533 Mark.

Großbritannien erzeugte					
vor der Einführung der Eisenbahnen 1806					243 851 Tonnen
nach der Einführung der Eisenbahnen 1840					1 396 400 "
"	"	"	"	"	1863 . . . 4 510 000 "
"	"	"	"	"	1872 . . . 6 741 000 "
"	"	"	"	"	1890 . . . 8 030 000 "
"	"	"	"	"	1895 . . . 7 827 000 "

Während sich somit in der Produktion Englands seit den letzten zehn Jahren ein Fortschritt nicht mehr erkennen läßt, hat im Jahre 1898 Deutschland mit 7 216 000 t die englische Leistung beinahe erreicht, Nordamerika sie aber mit 11 962 000 t weit überflügelt. Auch die russische Eisenerzeugung macht starke Fortschritte.

**Geschichtliches.** Das Eisen ist bereits seit dem grauen Altertum bekannt; im Pentateuch und bei Homer ist schon von eisernen Waffen die Rede, wenngleich dies Metall damals noch als äußerst kostbar galt. Anscheinend hat man zunächst nur das im gediegenen Zustande (S. 587) vorkommende Eisen auf-gelesen, welches aber von den an die leicht schmelzbare Bronze gewöhnten Schmieden nur wenige zu bearbeiten verstanden. Eine eiserne Waffe vererbt sich von Geschlecht zu Geschlecht als ein Schatz; der geschickteste Schmied der deutschen Heldensage, Mime, kann nur weiches Eisen, aber kein gutes Stahlschwert (das Siegfriedschwert) schweißen oder gar den Stahl schmelzen. Der Hüttenprozeß für die Eisenreduktion tritt uns zuerst in Ägypten (memphitischer Stahl) bereits in hoher Vollendung entgegen; seine Entdeckung bedeutet gegenüber der älteren Bronzeindustrie einen ganz außerordentlichen Fortschritt, indem er die Bereitung eines hoch feuerfesten Ofenmaterials (Chamotte, S. 571) und vorzügliche Ofenkonstruktionen mit Gebläsewind voraussetzt. Diese pyrochemische Entdeckung hatte einen eminenten Kulturfortschritt zur Folge, welcher kulturhistorisch als der Übergang von der Bronzezeit in die Eisenzeit bezeichnet wird.

Der Stahl, dessen Kohlenstoffgehalt zwischen jenem des Stab- und jenem des Gußeisens liegt, wurde früher nach verschiedenen Methoden dargestellt, die aber alle auf zwei Grundprincipien zurückführen, indem man entweder dem Gußeisen durch Glühen mit Luft einen Teil seines Kohlenstoffs entzieht (Rohstahl), oder aber indem man dem Stabeisen

durch viele Tage währendes Glühen desselben mit Holzkohlenpulver in verschlossenen thönernen Kästen Kohlenstoff zuführt (Cementstahl, Brennstahl). Der auf die eine oder die andere Weise erhaltene Stahl wird, um ihn gleichförmiger zu machen, raffinirt, d. h. er wird in viele dünne Stäbe ausgereckt und es werden diese, zu Bündeln vereinigt, wieder zu einem Stücke zusammengeschweisst, oder er wird in Tiegeln unter einer Decke von Glas umgeschmolzen (Gufsstahl).

### Verbindungen des Eisens mit Sauerstoff und Wasserstoff.

Das Eisen bildet mit Sauerstoff verschiedene Oxyde, von denen aber nur das Eisenoxyduloxyd  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  und das Eisenoxyd  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  beständig sind. Eisenoxyduloxyd.

Eisenoxyduloxyd  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  kommt in der Natur als Magnet-eisenstein vor, welcher namentlich in Skandinavien und im Ural mächtige Lager bildet. Magneteisenstein bildet entweder vollkommen ausgebildete blauschwarze, oder rein eisenschwarze regelmäßige Octaëder, oder derbe, körnige, oder endlich auch wohl krystallinisch-blätterige Massen von muscheligem Bruche. Der Magnet-eisenstein hat mehr oder minder ausgesprochenen Metallglanz, ist undurchsichtig, läßt sich zu einem schwarzen Pulver zerreiben und hat das specifische Gewicht 5,09. Er ist leichter schmelzbar als Eisen. Seinen Namen hat er daher erhalten, weil er stark magnetisch ist. In Chlorwasserstoffsäure ist das Eisenoxyduloxyd löslich. Die Lösung verhält sich wie ein Gemenge von Ferro- und Ferrisalz. Magnet-eisen.

Das Oxyd, welches sich beim Verbrennen des Eisens im Sauerstoffgase bildet, ist ebenfalls Eisenoxyduloxyd, ebenso erhält man es, wenn man Wasserdampf über glühendes Eisen leitet. In den Krystallformen des natürlichen Magneteisensteins erhält man es durch Einwirkung von Borsäuredampf auf Eisenfluorid in sehr hoher Temperatur, und wenn man bei Rotglut einen langsamen Strom von Chlorwasserstoffgas über Eisenoxydul leitet (Debray).

Das Eisenoxyd  $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 158,8$  kommt im Mineralreiche sehr rein vor, und zwar in erheblichen Mengen. So bildet der Eisenglanz eine eigentümliche Gebirgsart Brasiliens: den Itabirit, und findet sich auch sonst noch an sehr vielen Punkten der Erde, in mehr oder minder mächtigen Lagern, besonders schön auf der Insel Elba. Auch der Eisenglimmer bildet eine eigentümliche Felsart Brasiliens: den Eisenglimmerschiefer, und ist überhaupt sehr verbreitet. Dasselbe gilt vom Roteisenstein, der meist auf Gängen in älteren Gebirgen vorkommt. Eisenoxyd.

Künstlich wird Eisenoxyd erhalten durch Abrösten der Eisenkiese oder der Schwefelkiese (Pyrite), es ist also ein Nebenprodukt der Schwefelsäurefabrikation (S. 246). Auch bei der früher üblichen technischen Darstellung des Nordhäuser Vitriolöls (S. 252) wurde, wie über-

haupt beim Glühen der meisten Ferrisalze, Eisenoxyd als Rückstand erhalten, und zwar als amorphes, farbkräftiges, braunrotes Pulver (*Caput mortuum*).

*Caput mortuum.*

Eisenglanz.

Eisenglanz kommt häufig in wohl ausgebildeten Krystallen des hexagonalen Systems vom specifischen Gewicht 4,8 bis 5,3 vor, besitzt Metallglanz, ist vollkommen undurchsichtig und von eisenschwarzer, stahlgrauer oder bräunlichroter Farbe. Er ist zuweilen magnetisch, hat einen kirschroten bis rötlichbraunen Strich, und läßt sich ziemlich leicht zu einem braunroten Pulver zerreiben. Eine dünne Blättchen oder derbe, feinblättrige Massen bildende Varietät heißt Eisenglimmer. Künstlich erhält man den Eisenglanz durch Glühen eines Gemenges von Eisenvitriol und Kochsalz und nachheriges Auslaugen des gebildeten Natriumsulfats, sowie wenn man bei heller Rotglut über amorphes Eisenoxyd einen sehr langsamen Strom von Chlorwasserstoffgas leitet. Bei niedrigerer Temperatur wird dabei blättriger Eisenglanz (Eisenglimmer) gebildet.

Roteisenstein.

Roteisenstein bildet meist traubige, tropfsteinartige Gestalten von faserigem oder stengeligem Gefüge, vom specifischen Gewicht 3,7 und dunkelroter, auch wohl stahlgrauer Farbe, ist minder hart als der Eisenglanz, giebt roten Strich und läßt sich ebenfalls zu einem braunroten Pulver zerreiben. Varietäten davon sind der Roteisenrahm und der Roteisenzucker.

Das Eisenoxyd ist unlöslich in Wasser und namentlich in stark geglühtem Zustande auch in Säuren nur sehr langsam löslich, am leichtesten in mäßig konzentrierter siedender Schwefelsäure; auch in Salzsäure bei Zusatz von etwas Braunstein (Bornträger). In der Hitze wirkt es als Oxydationsmittel und Sauerstoffüberträger, verwandelt z. B. Schwefeldioxyd bei Gegenwart von Sauerstoffgas in Schwefeltrioxyd. Als Kontaksubstanz und Ersatz für Platinschwamm haben wir das Eisenoxyd bereits auf Seite 200 kennen gelernt. Eisenoxyd dient als Polirpulver, als Farbe (Englischrot), zur Darstellung von Ferrisulfat und namentlich zur hüttentechnischen Fabrikation des Eisens.

Eisenwasserstoff.

Die Existenz eines gasförmigen Eisenwasserstoffs ist widerlegt, diejenige eines festen Eisenwasserstoffs (aus Eisenjodür mit Zinkäthyl) noch zweifelhaft.

Ferrohydroxyd.

Ferrohydroxyd (Eisenoxydulhydrat)  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  erhält man beim Vermischen eines Ferrosalzes mit ausgekochter Kalilauge bei abgehaltener Luft in Gestalt weißer Flocken, welche, indem sie sich an der Luft sehr rasch höher oxydiren, graugrün, schwarzblau und endlich, indem sie sich in Ferrihydroxyd verwandeln, braunrot werden. Durch Hypochlorite (unterchlorigsaure Alkalien) wird diese Oxydation momentan bewirkt. Getrocknet, wobei es übrigens immer bereits eine teilweise Oxydation erleidet und daher eine grüne Färbung zeigt, verwandelt es sich an der Luft augenblicklich, zuweilen unter Erglühen, in Eisenoxyd.

Ferro-Ferrihydroxyd.

Aus einem Gemische von Ferrosalz und Ferrisalz zu gleichen Molekülen fällt, wenn man die Lösung mit Alkali versetzt, schwarzes Ferro-Ferrihydroxyd nieder, welches nach dem Trocknen beim Erhitzen in einer Retorte schwarzes Eisenoxyduloxyd  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  zurückläßt (*Äthiops martialis*).

Das Ferro-Ferrihydroxyd unterscheidet sich, außer durch seine dunkle Farbe, sowohl von dem Ferrohydroxyd als auch von dem Ferrihydroxyd, welche beide sehr voluminös und schleimig ausfallen, dadurch, daß es beim Kochen mit der Mutterlauge rasch dicht und körnig wird und sich daher gut filtriren und auswaschen läßt.

Ferrihydroxyd (Eisenhydroxyd, Eisenoxydhydrat) Eisenoxydhydrat.  
 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Versetzt man die Auflösung eines Ferrisalzes mit überschüssigem Kali, Ammoniak oder kohlensauren Alkalien, so bildet sich ein gelbbrauner, flockig amorpher Niederschlag, der Ferrihydroxyd ist, welches getrocknet eine dichte braune Masse von glänzendem, muscheligen Bruche darstellt, die durch Glühen in Eisenoxyd übergeht. Ferrihydroxyd von übrigens anomaler Zusammensetzung findet sich aber auch natürlich als Brauneisenstein oder sogenannter brauner Glaskopf, meist kugelige, traubige, nierenförmige Gestalten von dunkelbrauner Farbe und gelbbraunem Strich bildend, und vorzüglich auf Gängen im älteren Gebirge vorkommend. Auch der Brauneisenerz, sowie das Nadeleisenerz (Goethit) und der Gelbeisenstein gehören hierher. Brauneisenstein. Ferrihydroxyd ist ferner der Eisenrost, Der Rost ist Eisenhydroxyd. der aber, ebenso wie alles natürlich vorkommende Ferrihydroxyd, etwas ammoniakhaltig ist.

Frisch gefälltes Ferrihydroxyd löst sich in einer Lösung von Eisenchlorid oder von Ferriacetat in erheblicher Menge auf. Wird eine derartige Lösung der Dialyse unterworfen (vergl. S. 463), so diffundiren die Salze und etwa vorhandene freie Säure, und in dem Dialysator (Figur 232) bleibt in Wasser lösliches Ferrihydroxyd Lösliches Eisenhydroxyd. als eine blutrote klare Flüssigkeit zurück, welche aber, längere Zeit sich selbst überlassen, und ebenso durch Zusatz der geringsten Mengen von Salzen, Säuren oder Alkalien gallertiges Ferrihydroxyd ausscheidet.

Das durch Fällung eines Ferrisalzes mit Ammoniak oder mit Magnesia frisch bereitete und in Wasser suspendirte Eisenhydroxyd dient als Gegengift bei Arsenikvergiftungen, da es sich mit Arsen leicht zu einer unlöslichen Verbindung vereinigt, wodurch das Arsen unschädlich gemacht wird, insoweit es nicht bereits resorbirt ist. Eisenhydroxyd wird technisch zur Leuchtgasreinigung benutzt; es absorbirt Schwefelwasserstoff und Cyan (vergl. unten).

Während das zweiwertige Eisen mit dem Magnesium Ähnlichkeit Eisensäure. besitzt, das dreiwertige mit dem Aluminium in Parallele gestellt werden kann, zeigt das Eisen sofort ganz andere Eigenschaften, wenn es sechswertig auftritt; es schließt sich dann im Verhalten dem Schwefel an und bildet eine freilich sehr unbeständige Eisensäure  $\text{H}_2\text{FeO}_4$ , deren dunkelrote Salze in ihrer Krystallform den entsprechenden Salzen der Schwefelsäure  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gleichen.

Eisensaures Kalium  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  bildet sich beim Glühen von Eisen Eisensaures Kalium. mit Kaliumnitrat oder Kaliumsuperoxyd; bei der Einwirkung von Chlor auf

in konzentrierter Kalilauge verteiltes Eisenoxyd; endlich auf galvanischem Wege, wenn man mittelst Gufseisen als Anode den galvanischen Strom durch eine Lösung von Kaliumhydroxyd leitet.

Darstellung  
von eisen-  
saurem Ka-  
lium.

Ein inniges Gemenge von 10 g *ferrum limatum* und 20 g Salpeter wird in einem kleinen Glaskölbchen mittels einer kräftigen Gaslampe stark erhitzt. Alsbald geht die Vereinigung unter Erglühen der Masse vor sich. Man läßt die geschmolzene Masse erkalten und übergießt sie dann mit Wasser, wobei eine tief rotviolette, fast undurchsichtige Masse von eisen-saurem Kalium erhalten wird. Eisensaures Kalium bildet dunkelrote, kleine, prismatische Krystalle, isomorph mit jenen des Kaliumsulfats, in Wasser mit intensiv kirschroter Farbe löslich, in dieser Lösung sich aber sehr bald unter Abscheidung von Eisenhydroxyd und Sauerstoff zersetzend. Das Natriumsalz verhält sich ebenso.

Eisensaures  
Baryum.

Eisensaures Baryum  $\text{BaFeO}_4$  wird durch Zusatz von Chlorbaryum zu einer Lösung des Kaliumsalzes in Gestalt eines roten Niederschlages erhalten. Dieses Salz ist in Wasser unlöslich und ziemlich beständig.

### Verbindungen des Eisens mit anderen Metalloiden.

Stickstoff-  
eisen.

Stickstoffeisen  $\text{Fe}_2\text{N}$  (?) erhält man bei der Einwirkung von trockenem Ammoniakgas auf wasserfreies Eisenchlorür in der Rotglut, als eine metallische weiße bis graue Masse, welche, ähnlich wie Stahl, leicht und dauernd magnetisch wird und mit Kohle geglüht, in eine dem Stahl ähnliche Substanz übergeht. Ob reines Eisen imstande ist, bei Glühhitze Stickgas unter Bildung von Stickstoffeisen zu absorbieren, ist noch fraglich, Stahl enthält Stickstoff in gebundenem Zustande; man erhält aus verschiedenen Stahlsorten 0,01 bis 0,04 Prozent Ammoniakstickstoff. In Form welcher Verbindung dieser Stickstoff (der nach Harbord und Twynam die Brauchbarkeit des Stahles wesentlich beeinträchtigt) in dem Stahl vorhanden ist, ist ebenso wenig bekannt, wie die Bindungsform des Stickstoffs in Eruptivgesteinen, welche ungefähr in denselben Mengen sich bewegt wie der Stickstoffgehalt eines normalen Stahles. Frischer Porphyr enthält z. B. im Mittel 0,014 Prozent Ammoniakstickstoff, also in der Tonne 140 g Stickstoff, entsprechend 170 g oder 224 Liter Ammoniakgas; berücksichtigt man das hohe spezifische Gewicht des Gesteins, so ergibt sich, daß jeder Kubikmeter bei der Verwitterung mehr als 500 Liter Ammoniakgas entwickelt, so daß also der Porphyr mehr als sein halbes Volumen Ammoniak liefern kann (Erdmann).

Ferronitrat.

Ferronitrat  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  wird durch doppelte Umsetzung aus Ferrosulfat mit Baryumnitrat erhalten; das wasserhaltige Salz schmilzt bereits bei  $60^\circ$  und ist sehr zersetzlich. 100 g der bei  $18^\circ$  gesättigten Lösung enthalten 45,14 g wasserfreies Ferronitrat (Funk).

Ferrinitrat.

Ferrinitrat (salpetersaures Eisenoxyd)  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$  wird durch Auflösen von Eisen in mäßig konzentrierter Salpetersäure und Abdampfen gewonnen; es bildet eine rotbraune, nicht krystallisierbare Masse; in Wasser mit rotgelber Farbe löslich, verliert es beim Erhitzen die Säure, wobei zuerst basisches Salz, dann reines Eisenoxyd im Rückstande bleibt.

Eisensulfür.

Ferrosulfid (Einfach-Schwefeleisen)  $\text{FeS}$  ist eine graugelbe, metallglänzende oder grauschwarze Masse, unlöslich in Wasser, sich aber an feuchter Luft zu löslichem Ferrosulfat oxydierend; es entwickelt mit Säuren Schwefelwasserstoffgas. Bei der Oxydation des Einfach-Schwefeleisens an der Luft findet bedeutende Temperaturerhöhung statt. Bei Luftabschluß geglüht, wird es nicht zersetzt; an der Luft erhitzt,

verwandelt es sich in Ferrosulfat; bei stärkerem Erhitzen entweicht Schwefeldioxyd und es bleibt Eisenoxyd zurück.

In feinverteiltem feuchtem Zustande, z. B. in Mischung mit Sägespänen locker aufgeschichtet, verwandelt sich das Schwefeleisen an der Luft in ein Gemenge von Eisenhydroxyd und Schwefel. Darauf gründet sich die Regenerirung der Leuchtgasreinigungsmasse (vgl. S. 606).

Kleine Mengen von Einfach-Schwefeleisen finden sich im Meteor-eisen (Troilit). Man erhält es künstlich: durch direkte Vereinigung des Eisens mit Schwefel bei höherer Temperatur; durch Eintauchen von glühendem Stabeisen in geschmolzenen Schwefel; durch Schmelzen von Eisenfeile mit Schwefel; auf nassem Wege durch Fällung der Lösung eines Ferrosalzes mit Schwefelammonium.

Das auf trockenem Wege erhaltene Einfach-Schwefeleisen wird in den Laboratorien zur Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas benutzt.

Eisensesquisulfid (Anderthalb-Schwefeleisen)  $\text{Fe}_2\text{S}_3$  erhält man durch Glühen von Einfach-Schwefeleisen mit Schwefel, oder indem man Schwefelwasserstoffgas über auf  $100^\circ$  erwärmtes Eisen leitet. Graugelbe, metallisch aussehende Masse. Eisen-  
sesquisulfid

Das Anderthalb-Schwefeleisen kann man als das Anhydrid eines Hydrosulfides der Formel  $\text{S}=\text{Fe}-\text{SH}$  betrachten, an und für sich zwar nicht dargestellt, aber in gewissen Derivaten anzunehmen, welche als die Metallverbindungen dieses Hydrosulfides erscheinen. Solche Verbindungen sind:  $\text{FeS}-\text{SK}$  Kaliumeisensulfid,  $\text{FeS}-\text{SNa}$  Natriumeisensulfid,  $\text{FeS}-\text{SAg}$  Silbereisensulfid u. a. m.

Zweifach-Schwefeleisen  $\text{FeS}_2$  (Schwefelkies oder Pyrit) gehört zu den in der Natur am häufigsten vorkommenden Eisenverbindungen. Der Pyrit krystallisirt in messinggelben, metallglänzenden regulären Würfeln oder davon abgeleiteten Formen, ist oft so hart, daß er am Stahle Funken giebt, nicht magnetisch und hat ein spezifisches Gewicht von 5,0. Er wird von verdünnten Säuren nicht angegriffen. Beim Glühen verliert er einen Teil seines Schwefels (S. 236) und verwandelt sich in eine Verbindung  $\text{Fe}_3\text{S}_4$ . Eisendisul-  
fid, Schwe-  
felkies.

Das Zweifach-Schwefeleisen kommt auch noch in einer Varietät in der Natur vor, welche Krystalle des rhombischen Systems bildet: als Strahlkies (Wasserkies, Speerkies). Es ist sonach dimorph. Der Strahlkies ist ausgezeichnet durch die Eigenschaft, an feuchter Luft sich sehr rasch zu schwefelsaurem Eisenoxydul zu oxydiren; da diese Oxydation mit einer sehr bemerkbaren Wärmeentwicklung verbunden ist, so erklärt sich hieraus die Thatsache, daß Steinkohlenlager, welche viel Strahlkies enthalten, zur Selbstentzündung sehr geneigt sind. Strahlkies.

Künstlich erhält man Zweifach-Schwefeleisen, indem man Eisenoxyd bei einer über  $100^\circ$  reichenden Temperatur einem Strome von Schwefelwasserstoffgas aussetzt.

Eine andere in der Natur vorkommende Schwefelverbindung des Eisens ist der Magnetkies oder Leberkies. Der Magnetkies krystallisirt im Magnetkies.

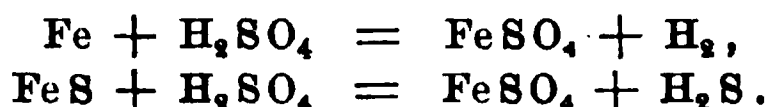


hexagonalen Systeme, ist von bronzegelber Farbe, hat Metallglanz und ist magnetisch; er enthält weniger Schwefel als der Pyrit.

Ferrosulfat.

Ferrosulfat (schwefelsaures Eisenoxydul, Eisenvitriol)  $\text{FeSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$  findet sich als sekundäres Erzeugnis, durch Oxydation von Eisenkiesen entstanden, auf alten Grubengebäuden und in Höhlen und Klüften des Thon- und Kohlenschiefers.

Es wird durch Auflösen von Eisen oder Schwefeleisen in verdünnter Schwefelsäure dargestellt. In ersterem Falle entwickelt sich dabei Wasserstoffgas, in letzterem Schwefelwasserstoffgas:



Wegen seiner Anwendung in der Technik, in der Färberei, zur Tintenbereitung, als Desinfektionsmittel, in der Pharmacie wird der Eisenvitriol im Großen dargestellt. Das Material dazu sind Schwefelkiese. Aus diesen bildet sich durch Oxydation entweder schon beim Verwittern, d. h. beim bloßen Liegen an der Luft, oder durch Erhitzen an der Luft (durch Rösten) schwefelsaures Eisenoxydul, welches daraus durch Behandlung mit Wasser ausgezogen und aus der Lösung durch Abdampfen krystallisiert erhalten wird.

Eisenvitriol bildet blaß blaugüne, klare Krystalle, die meist monoklin sind (Fig. 269 bis 271); indessen kann der Eisenvitriol auch mit

Fig. 271.

Fig. 269.

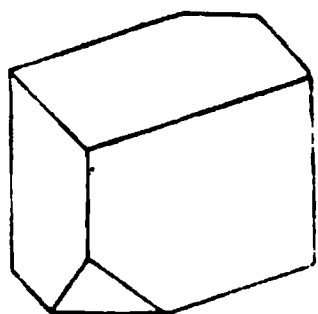
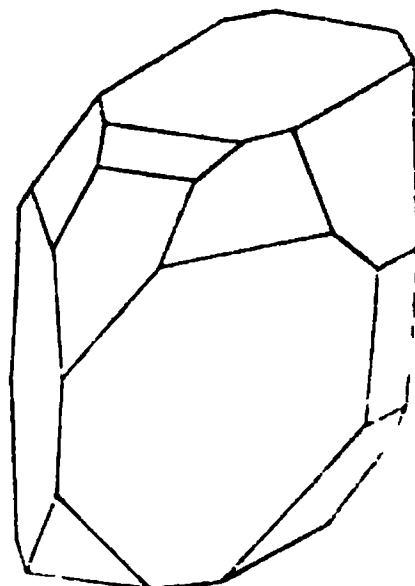
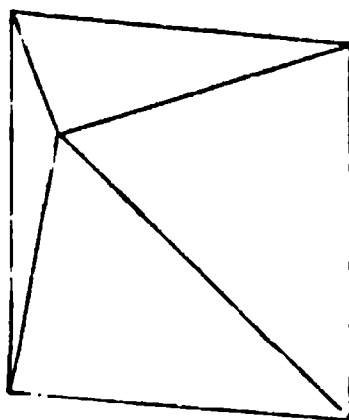


Fig. 270.



*Eisenvitriol.*

Bittersalz und Zinkvitriol isomorph im rhombischen System krystallisieren. Er verliert beim Erhitzen leicht 6 Moleküle Krystallwasser, das siebente Molekül aber erst bei  $300^\circ$ . Dabei zerfallen sie zu einem weißen Pulver von wasserfreiem Salze. Auch an trockener Luft verwittern die Krystalle allmählich, indem sie zu einem gelben Pulver (unter teilweiser höherer Oxydation) zerfallen. Zum Glühen erhitzt, zerfällt der Eisenvitriol in Schwefelsäure, Schwefeldioxyd und Eisenoxyd, ein Verhalten, auf dem die Gewinnung der Nordhäuser Schwefelsäure (vergl. S. 252) beruhte. In Wasser ist er mit blaßgrünlicher Farbe leicht löslich: 100 g Wasser lösen in der Kälte 60 g, bei  $100^\circ$  über 330 g Eisenvitriol.



*Specifisches Gewicht von Eisenvitriollösungen.*

Prozentgehalt	Specifisches Gewicht	Prozentgehalt	Specifisches Gewicht.
5	1,027	25	1,143
10	1,054	30	1,174
15	1,082	35	1,206
20	1,112	40	1,239

Wenn man den Eisenvitriol bei einer Temperatur von  $+ 80^{\circ}$  aus seinen Auflösungen krystallisiren läßt, so enthalten die sich auscheidenden Krystalle nur 4 Moleküle Krystallwasser. Läßt man die Auflösung an der Luft stehen, so findet eine teilweise höhere Oxydation zu Ferrisulfat statt, welches zum Teil, die Lösung gelb färbend, gelöst bleibt, zum Teil aber, als basisches Salz, sich als gelber Niederschlag absetzt. Wegen seiner großen Neigung, sich höher zu oxydiren, ist der Eisenvitriol ein kräftiges Reduktionsmittel: er fällt das Gold aus seinen Lösungen und geht bei Gegenwart von Kalk oder anderen basischen Mitteln in Eisenhydroxydul über, welches noch viel energischere Reduktionswirkungen ausübt (Reduktion von Nitroverbindungen zu Amidoverbindungen, von Indigblau zu Indigweiß). Die wässerige Lösung des Eisenvitriols absorbiert Stickoxydgas unter dunkelbrauner Färbung (S. 177).

Das Ferrosulfat neigt sehr zur Bildung von Doppelsalzen, welche meist denen des Magnesiumsulfats isomorph sind. Zu merken ist das Ammoniumferrosulfat  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ , welches luftbeständiger ist als der Eisenvitriol und daher in der Maßanalyse (Oxydimetrie) mit Vorliebe verwendet wird. 100 g Wasser lösen bei  $0^{\circ}$  12 g, bei  $75^{\circ}$  57 g wasserfreies Ammoniumferrosulfat. Doppelsalze des Ferrosulfats.

Ferrisulfat (schwefelsaures Eisenoxyd)  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  bildet ein gelblichweißes, amorphes Pulver, in Wasser mit rotgelber Farbe löslich, von adstringirend eisenhaftem Geschmack. Zieht aus der Luft Feuchtigkeit an und zerfließt. Die verdünnte Lösung trübt sich beim Erwärmen unter Abscheidung eines basischen Salzes. Beim starken Erhitzen giebt es Schwefelsäureanhydrid aus und Eisenoxyd bleibt im Rückstande. Es findet sich im Mineralreiche als Coquimbit, ein in Coquimbit. sechseitigen Säulen krystallisirendes, oder auch wohl derbes Mineral von violettweißser Farbe. Man erhält es durch Kochen von Eisenoxyd mit Schwefelsäure und Abdampfen, oder durch Oxydation von Ferrosulfat mittels Salpetersäure.

*Specifisches Gewicht von Ferrisulfatlösungen.*

Proz. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	Spec. Gew.	Proz $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	Spec. Gew.
5	1,0426	35	1,3782
10	1,0854	40	1,4506
15	1,1324	45	1,5298
20	1,1825	50	1,6148
25	1,2426	55	1,7050
30	1,3090	60	1,8006

Basisch  
schwefel-  
saures  
Eisenoxyd.

Basische Ferrisulfate kommen als Vitriolocker, auch als Fibroferrit vor, und setzen sich aus Eisenvitriollösungen beim Stehen an der Luft ab.

Eisen-  
alaune.

Das Ferrisulfat bildet analog dem Aluminiumsulfat Alaune, unter denen sich der in grossen, schwach amethystfarbigen Oktaëdern krystallisierende Rubidiumeisenalaun  $\text{Rb Fe}(\text{SO}_4)_2 + 12 \text{H}_2\text{O}$  durch seine Beständigkeit und grosse Krystallisationsfähigkeit auszeichnet. Dieses Salz ist von Wichtigkeit für die Reindarstellung der Rubidiumverbindungen; da der Kaliumeisenalaun nur bei einer Temperatur von  $+2$  bis  $+3^\circ$  krystallisirt und bereits bei  $33^\circ$  unter Zersetzung schmilzt, so bietet die Darstellung des Rubidiumeisenalauns, der sich ohne Zersetzung aus heissem Wasser umkrystallisiren läßt, das beste und bequemste Mittel dar, um Rubidiumsalze von den sie stets begleitenden Kalisalzen zu befreien (Erdmann). Das Ammonium ist auch in dieser Beziehung dem Kalium unähnlich und schliesst sich ganz eng an das Rubidium an (vergl. S. 198 und 496). Der käufliche Eisenalaun ist der Ammoniumeisenalaun  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 + 12 \text{H}_2\text{O}$ .

Eisen-  
chlorür.

Wasserfreies Eisenchlorür  $\text{FeCl}_2$  erhält man durch Glühen von Eisen in einem Strome von trockenem Chlorwasserstoffgase, auch durch Glühen von Eisen mit Chlorammonium; es bildet weisse, talkartige Schuppen, in der Rotglühhitze schmelzend und beim Erkalten wieder krystallisirend, in stärkerer Hitze flüchtig und in glänzenden Blättchen sublimirend. Man stellt es am besten durch Reduktion von wasserfreiem Eisenchlorid in trockenem Wasserstoffstrome dar. 100 g Wasser lösen schon in der Kälte 130 g Eisenchlorür; die Lösung setzt, konzentriert, in der Kälte blafsgrüne Krystalle von wasserhaltigem Eisenchlorür  $\text{FeCl}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$  ab, die sich nicht ohne Zersetzung wieder entwässern lassen.

Eisen-  
chlorid.

Beim Eisenchlorid  $\text{FeCl}_3$  ist der Unterschied zwischen der wasserfreien und der wasserhaltigen Verbindung ein noch viel gröfserer als beim Eisenchlorür. Das wasserfreie Eisenchlorid erhält man in metallglänzenden, irisirenden, dunkeln Tafeln oder grün schimmernden Krystallblättern als Sublimat beim Überleiten von Chlorgas über blanken Eisendraht, welcher auf einem Gasofen in einer tubulirten Retorte kräftig erhitzt wird. Es beginnt schon bei  $100^\circ$  zu sublimiren und siedet bei etwa  $280^\circ$ . Das wasserfreie Eisenchlorid zerfließt sehr leicht zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit (Oleum Martis) und löst sich in Wasser unter starker Erhitzung, ist auch in Alkohol und in Äther sowie in anderen organischen Flüssigkeiten (Benzol, Toluol, Xylol) leicht löslich; in wasserfreien Lösungen wirkt das Eisenchlorid als kräftiger Chlorüberträger (vergl. S. 345). Die wässerige Lösung zeigt bei  $17\frac{1}{3}^\circ$  folgende specifische Gewichte:

*Specifisches Gewicht von Eisenchloridlösungen.*

Proz. $\text{Fe Cl}_3$	Spec. Gew.	Proz. $\text{Fe Cl}_3$	Spec. Gew.
10	1,073	40	1,362
20	1,154	50	1,487
30	1,257	60	1,632

Konzentrierte Lösungen setzen in der Kälte gelbe, strahlige Krystallmassen von wasserhaltigem Eisenchlorid  $\text{FeCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$  ab. Sehr verdünnte wässrige Eisenchloridlösungen, erwärmt, zeigen die Erscheinungen der *Dissociation*; sie zerfallen in freie Salzsäure und Eisenoxyd, welches aber gelöst bleibt. Unterwirft man solche Lösungen der Dialyse, so dialysirt Salzsäure und colloidales lösliches Eisenoxyd bleibt zurück.

Wasserfreies Eisenbromür  $\text{FeBr}_2$  bildet sich sehr leicht durch einfache Addition von Eisen und Brom bei höherer Temperatur, da das Eisenbromid nur bei niedrigerer Temperatur beständig ist. Eisenbromür.

100 g blankes Eisen wird in Drahtform in einem Rundkolben auf dem Gasofen kräftig erhitzt und 100 ccm Brom aus einem Wasserbade langsam in den Rundkolben hineindestillirt. Die den Bromdampf zuführende Glasröhre muß bis dicht an den Boden des Kolbens heruntergehen, aber das heiße Glas muß vor dem Zerspringen infolge des Herabfallens von Tropfen flüssigen Broms entweder durch aufliegendes Eisenmetall oder durch etwas Asbest geschützt sein. Wenn die Reaktion begonnen hat, kann man die Temperatur etwas mäßigen. Zum Schluß wird getrocknete Luft oder Kohlensäure durch den Apparat geschickt und das Präparat nach dem Zerschlagen des Kolbens in bereit gehaltene tarirte, mit passenden Stopfen versehene Reagirröhren noch warm eingefüllt. Die Reagirröhren werden sofort vor dem Gebläse zugeschmolzen, wobei man Sorge tragen muß, daß die wasserhaltigen Verbrennungsgase nicht in das Röhrchen hineinschlagen. Wasserfreies Eisenbromür ist sehr hygroskopisch; es dient als Bromüberträger und zur Darstellung von Bromwasserstoff (S. 301). Zur Darstellung von Eisenbromid  $\text{FeBr}_2$  mischt man 25 g wasserfreies Eisenbromür mit 3 ccm Brom in der Kälte. Das käufliche Bromeisen, welches zur Darstellung von Bromkalium und Bromnatrium dient (S. 297, 300 u. 488), ist ein wasserhaltiges, dunkelbraunes, an der Luft zerfließliches Produkt, welches Bromür und Bromid in solchem Verhältnis gemischt enthält, daß beim Füllen mit Alkalikarbonat weder schleimiges Eisenhydroxydul, noch das ebenso voluminöse Eisenhydroxyd niederschlägt, sondern schwarzes, körniges, gut filtrirbares Ferro-Ferrihydroxyd (S. 596). Eisenbromid.  
Technisches Bromeisen.

Eisenjodür  $\text{FeJ}_2$  ist eine braune, in der Rotglühhitze schmelzende, bei noch höherer Temperatur flüchtige Masse, welche aus der wässrigen Lösung in blaßgrünen wasserhaltigen Krystallen  $\text{FeJ}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  anschießt. Das Eisenjodür zersetzt sich an der Luft, unter Aufnahme von Sauerstoff und Bildung von Eisenoxyd, sowohl für sich als auch in Lösung sehr leicht. Es wird am einfachsten in Auflösung erhalten, indem man Eisenfeile und Jod mit Wasser übergießt. Die erhaltene Lösung, mit Milchsüßholz eingedampft, liefert ein pharmaceutisches Präparat (*Ferrum jodatum saccharatum*). Eisenjodür.

Eisenjodid  $\text{FeJ}_3$  ist nur in Lösung bekannt; wird durch Behandlung des Eisenjodürs mit Jod erhalten. Die braunrote, nach Jod riechende Flüssigkeit ist der *Liquor ferri sesquijodati* der Pharmakopöen. Eisenjodid.

Ein hervorragend beständiges, nur in einer Mischung von Salpetersäure mit Flußsäure lösliches Phosphoreisen  $\text{Fe}_2\text{P}$  erhält man durch Umsetzung von Phosphorkupfer  $\text{Cu}_3\text{P}$  mit metallischem Eisen im elektrischen Ofen, wobei das Kupfer sich verflüchtigt (Marroneau). Auch durch Einwirkung rotglühenden Eisens auf die Halogenverbindungen des Phosphors entsteht ein Phosphoreisen, angeblich von anderer Phosphoreisen.

**Zusammensetzung.** Phosphoreisen ist häufig im Roheisen enthalten und macht dieses kaltbrüchig.

**Ferro-  
phosphat.**

Ferrophosphat (phosphorsaures Eisenoxydul)  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 + 8\text{H}_2\text{O}$  erhält man durch Fällung eines löslichen Eisenoxydulsalzes mit gewöhnlichem phosphorsaurem Natrium als weissen Niederschlag, der getrocknet an der Luft bald schmutzig blaugrün wird, indem er sich in Oxyduloxydsalz verwandelt. Phosphorsaures Eisenoxydul ist auch das unter dem Namen Vivianit bekannte Mineral; es ist in Wasser unlöslich, in Salzsäure löslich.

**Ferri-  
phosphat.**

Ferriphosphat (phosphorsaures Eisenoxyd)  $\text{FePO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$  wird aus Lösungen von Ferrisalzen oder von Eisenchlorid durch gewöhnliches phosphorsaures Natrium als gelblichweisser, flockig gelatinöser, in Essigsäure unlöslicher Niederschlag gefällt.

Basisch phosphorsaure Ferrisalze von anomaler Zusammensetzung sind in mehreren Mineralien und Eisenerzen enthalten, so im Raseneisenstein oder Sumpferz, im Grüneisenstein, Delvauxit und Karphosiderit.

Durch Fällung von Eisenchloridlösung mit pyrophosphorsaurem Natrium erhält man das Salz  $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3 + 9\text{H}_2\text{O}$ . Dasselbe stellt ein gelblichweisses Pulver dar, welches beim Erhitzen dunkler wird. Es ist unlöslich in Wasser und in Essigsäure, löslich in Säuren, in Ammoniak und in Phosphaten. Seine Auflösung in einer wässerigen Lösung von pyrophosphorsaurem Natrium wird als Arzneimittel angewendet.

**Arsenigsaures  
Eisen-  
oxyd.**

Arsenigsaures Eisenoxyd (Ferriarsenit) entsteht beim Schütteln von Ferrihydroxyd (frisch gefällt) mit wässriger, arseniger Säure. Dem Ferrihydroxyd im Äusseren sehr ähnlich. Unlöslich in Wasser und Essigsäure. Auf der Bildung dieses Salzes und seiner Unlöslichkeit beruht die Wirksamkeit des frisch gefällten Ferrihydroxydes als Gegenmittel bei Arsenikvergiftungen.

**Arsensaures  
Eisen-  
oxydul.**

Arsensaures Eisenoxydul (Ferroarseniat) kommt im Mineralreiche als Pharmakosiderit oder Würfelerz in grünen, tesserale Krystallen vor, die als eine Verbindung von arsensaurem Eisenoxydul mit arsensaurem

**Arsensaures  
Eisenoxyd.**

Eisenoxyd betrachtet werden können. Reines arsensaures Eisenoxyd (Ferriarseniat) kommt im Mineralreiche als Skorodit  $\text{FeAsO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  vor.

**Kohlenstoff-  
eisen.**

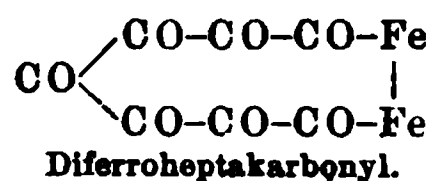
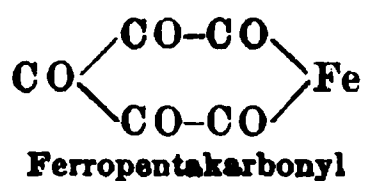
Das Eisen löst bei hoher Temperatur Kohle, Graphit und Diamant und verbindet sich mit dem Kohlenstoff zu verschiedenen Eisencarbiden, von denen die Verbindungen  $\text{FeC}_4$ ,  $\text{FeC}_3$  und  $\text{Fe}_3\text{C}_2$  aus dem Spiegeleisen und dem grauen Roheisen isolirt worden sind. Die Eigenschaften des technischen Eisens, welches 0,6 bis 5,0 Prozent Kohlenstoff enthält, sind wesentlich von seinem Gehalte an Eisencarbid abhängig.

**Kohlen-  
oxydeisen.**

Fein verteiltes Eisen, aus Eisenoxalat bei niederer Temperatur ( $400^\circ$ ) im Wasserstoffstrome gewonnen, verbindet sich bei  $80^\circ$  mit Kohlenoxyd zu einer flüchtigen Verbindung, welche die Zusammensetzung  $\text{FeC}_4\text{O}_4$  zu besitzen scheint, während bei gewöhnlicher Tempe-

ratur das fein verteilte Eisen mit Kohlenoxydgas Eisenpentakarbonyl  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  liefert, eine bernsteingelbe Flüssigkeit vom spezifischen Gewicht 1,47, dem Siedepunkte  $103^\circ$ , der Dampfdichte 6,5 und dem Erstarrungspunkte  $-21^\circ$ . Durch Einwirkung des Lichtes setzt das Eisenpentakarbonyl goldfarbige, unlösliche Krystalle von Eisenheptakarbonyl  $\text{Fe}_2(\text{CO})_7$  ab, welche beim Erhitzen in Eisenmetall, Kohlenoxydgas und Eisenpentakarbonyl zerfallen.

Diese Verbindungen sind erst neuerdings durch Mond, Langer und Quincke entdeckt worden und haben die Erklärung für die schon lange bekannte Thatsache gegeben, daß erhitzte Eisenplatten eine starke Absorptionsfähigkeit und große Durchlässigkeit für das giftige Kohlenoxydgas besitzen, ein Umstand, der sich bei der Benutzung eiserner Öfen zum Heizen bewohnter Räume oft sehr unangenehm geltend macht. Offenbar bildet sich intermediär eine Kohlenoxydverbindung des Eisens, welche dann wieder zerfällt und das Kohlenoxydgas an der anderen Seite der Eisenplatte austreten läßt (vergl. die ähnlichen bezüglich des Verhaltens von Gasen gegen Kautschukmembranen und gegen glühende Metallröhren beobachteten Erscheinungen, S. 92 und 111). Auch die aus Schwefeleisen erhaltene flüchtige Eisenverbindung (S. 259) enthält Kohlenstoff. Die Konstitution der Eisenkarbonylverbindungen ist nach Ferreira da Silva eine ringförmige:



Ferrokarbonat (kohlensaures Eisenoxydul)  $\text{FeCO}_3$  findet sich in der Natur krystallisirt als das unter dem Namen Spateisenstein bekannte Mineral. Dieser krystallisirt in Rhomboedern des hexagonalen Systems und besitzt häufig eine graue, gelbe oder braune Farbe. Eine kugelige, traubige Varietät ist der Sphärosiderit. In den Spateisensteinen ist das Eisen zuweilen teilweise durch Mangan, Calcium oder Magnesium ersetzt. Er ist ein sehr geschätztes Eisenerz.

Ferro-  
karbonat.  
Spateisen-  
stein.

Sphäro-  
siderit.

Künstlich, durch Fällung eines löslichen Ferrosalzes mit kohlensaurem Natrium oder Kalium erhalten, stellt das Ferrokarbonat einen weissen, flockigen, in Wasser unlöslichen Niederschlag dar, der an der Luft durch Aufnahme von Sauerstoff und Abgabe von Kohlensäure sich in Eisenhydroxyd verwandelt, wobei seine Farbe aus dem Weissen ins Schmutziggrüne und dann ins Braunrote übergeht.

Das kohlensaure Eisenoxydul ist in Wasser unlöslich, löst sich aber in kohlensäurehaltigem Wasser leicht als saures kohlensaures Eisenoxydul auf. Diese Verbindung ist ein Bestandteil vieler Eisensäuerlinge und Stahlquellen, zu deren bekanntesten die von Pyrmont, Bocklet, Schwalbach, Spaa, Steben zählen. Infolge der Zersetzung, welche es bei längerer Einwirkung der Luft allmählich erleidet, scheidet sich am Rande solcher Quellen der sogenannte Eisenoocker aus, mit anderen Stoffen gemengtes Eisenhydroxyd.

Ein kohlensaures Eisenoxyd ist nicht bekannt.

Ein Eisencyanür  $\text{Fe}(\text{CN})_2$  ist nicht erhältlich, weil es sich sofort mit überschüssiger Blausäure zu Ferrocyanwasserstoffsäure  $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  vereinigt; diese Säure fällt als weisses Krystallpulver aus

Ferrocyan-  
wasserstoff-  
säure.

konzentrierter Lösung des gelben Blutlaugensalzes mit viel konzentrierter Salzsäure aus; sie ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und wird aus alkoholischer Lösung durch Äther wieder ausgeschieden. Sie bildet eine Reihe sehr charakteristischer Salze, von denen diejenigen mit Kalium und mit dreiwertigem Eisen die wichtigsten sind.

Ferrocyan-  
kalium.

Ferrocyan-  
kalium. Ferrocyan-  
kalium (gelbes Blutlaugensalz)  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + 3\text{H}_2\text{O}$  entsteht durch Einwirkung von Cyankalium auf Eisenoxydulsalze:

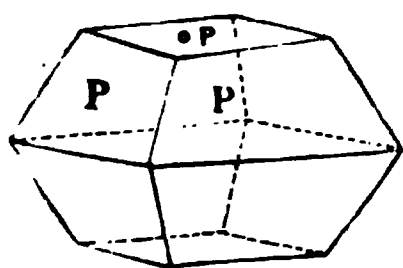


Gasreini-  
gungsmasse.

Im Großen stellte man es früher dar durch Eintragen einer Mischung von absolut trockenen stickstoffhaltigen tierischen Abfällen mit Eisenfeilspänen in schmelzende, hellrotglühende Pottasche; es bilden sich Cyankalium  $\text{KCN}$  und Kaliumeisensulfid  $\text{KFeS}_2$  (S. 599), welche sich mit Wasser zu Ferrocyan-  
kalium umsetzen. Jetzt ist das Ausgangsmaterial für die Darstellung des Ferrocyan-  
kaliums die Gasreinigungsmasse, d. h. jener Rückstand, welcher bei der Reinigung des Leuchtgases mittels Eisenhydroxyd nach Erschöpfung dieses Absorptionsmittels hinterbleibt. Die erschöpfte Gasreinigungsmasse, welche große Mengen von freiem Schwefel enthält (S. 599), wirkt nicht mehr, weil das Eisenhydroxyd durch die im Leuchtgase vorhandenen Cyanverbindungen in Salze der Ferrocyanwasserstoffsäure umgewandelt ist. Sie wird mit Ätzkalk in Ferrocyan-  
calcium umgewandelt; aus der Lösung fällt Chlor-  
kalium ein in heißem Wasser schwer lösliches Kaliumcalciumdoppelsalz der Ferrocyanwasserstoffsäure  $\text{K}_2\text{CaFe}(\text{CN})_6$ , welches endlich mit Pottasche aufgeschlossen wird.

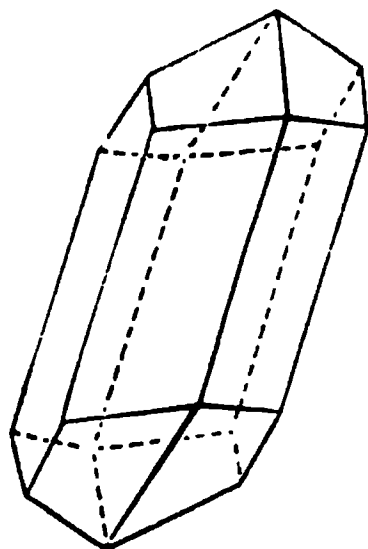
Ferrocyan-  
kalium ist ein citronengelbes Salz, welches in großen, monoklinen, quadratischen Krystallen in den Handel kommt (Figur 272). 100 g

Fig. 272.



Gelbes Blutlaugensalz.

Fig. 273.

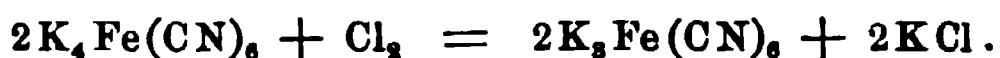


Rotes Blutlaugensalz.

Wasser lösen bei gewöhnlicher Temperatur etwa 25 g, bei 100° etwa 50 g des Salzes. Sein Krystall-  
wasser geht schon unter 100° fort; bis zum Schmelzen erhitzt, zerfällt es unter Bildung von Cyan-  
kalium (S. 491); verdünnte Schwefelsäure entwickelt Blausäure, konzentrierte Kohlenoxyd. Gelbes Blut-  
laugensalz dient zur Darstellung von Cyankalium, Blausäure, Berlinerblau sowie in der analytischen Chemie als Reagens auf Eisen, mit dessen Oxyd-  
salzen es das charakteristische Ferriferrocyanid  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$  (Berlinerblau) bildet, und auf Kupfer, dessen Salze braunes Ferrocyan-  
kupfer fällen.

Mit Eisenoxydulsalzen bildet das Ferrocyan-  
kalium weißes amorphes Ferroferrocyanid  $\text{Fe}_3(\text{CN})_6$ , das an der Luft durch Sauerstoffauf-  
nahme blau wird.

Ferricyan-  
wasserstoffsäure. Rotes Blut-  
laugensalz. Ferricyan-  
kalium (rotes Blutlaugensalz)  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  erhält man durch Einleiten von Chlor-  
gas in die Lösungen von gelbem Blutlaugensalz bis zum Aufhören der Berlinerblaureaktion:



Das rote Blutlaugensalz krystallisiert wasserfrei in dunkelroten rhombischen Prismen (Figur 273); 100 g Wasser lösen bei gewöhnlicher Temperatur etwa 33 g, bei 100° 77 g des Salzes. Durch konzentrierte Salzsäure erhält man die freie Ferricyan-  
wasserstoffsäure  $\text{H}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  in Form von zersetzlichen, wasser- und alkohollöslichen Krystallen.

Berliner-  
blau.

Ferricyan-  
wasserstoff-  
säure. Rotes Blut-  
laugensalz.



Durch Zusatz von Eisenoxydulsalzen zu Ferricyankalium erhält man einen dem Berlinerblau ähnlichen Farbstoff, das sogenannte Turnbells Blau.

Kocht man gelbes Blutlaugensalz mit verdünnter Salpetersäure, so entsteht Nitroprussidwasserstoffsäure  $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}$ , deren rotes Natriumsalz  $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$  aus der nach dem Krystallisiren des Salpeters hinterbleibenden Lauge durch Neutralisiren mit Soda erhalten wird. Es dient in alkalischer Lösung als Reagens auf Schwefelwasserstoff. Nitroprussidnatrium.

Ferrirhodanid  $\text{Fe}(\text{CNS})_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  erhält man in schwarz-roten Würfeln durch Wechselwirkung von wasserfreiem Ferrisulfat mit Rhodankalium (S. 491) unter Alkohol. Das Rhodaneisen ist in Wasser, in Alkohol und namentlich in Äther leicht mit intensiv blutroter Farbe löslich. Bei Zugabe von Rhodansalzen zu Eisenoxydsalzen entsteht daher selbst in sehr verdünnten Lösungen eine blutrote Färbung, welche beim Durchschütteln mit wenig Äther auf die ätherische Schicht mit verstärkter Intensität übergeht. Diese Reaktion dient zum sehr empfindlichen Nachweis sowohl für Eisenoxydsalze, als auch für Rhodanverbindungen (S. 440). Rhodaneisen.

Das technische Eisen ist immer mehr oder weniger siliciumhaltig, Gufseisen kann davon bis zu 5 Prozent enthalten. Künstlich sind die Verbindungen  $\text{Fe}_2\text{Si}$ ,  $\text{FeSi}$  und  $\text{FeSi}_2$  durch Zusammenschmelzen von Eisen mit Silicium oder mit Natriumfluorsilicium  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  und Natrium bei Gegenwart von Flußmitteln (Chlornatrium, Fluorcalcium) erhalten worden. Eisen und Silicium.

Ferrosilikat (kieselsaures Eisenoxydul)  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  ist ein Bestandteil zahlreicher Mineralien, so namentlich des Lievrits, Hyalosiderits und Fayaliths; es macht ferner den Hauptbestandteil der Frischschlacke aus. Es ist in Wasser unlöslich. Salzsäure löst daraus Eisenoxydul und hinterläßt Kieselgallerte. Ferrisilikate kommen im Eisensinter, Gelbeisenstein, Hisingerit, Anthosiderit, Chamoisit, Bohnerz, Stilpnomelan und anderen Mineralien vor. Frischschlacke.

## Nickel, Ni.

Atomgewicht  $\text{Ni} = 58,41$ . Schmelzpunkt  $1500^\circ$ . Specifisches Gewicht 8,9.

Gediegen findet sich das Nickel als konstanter Begleiter des Eisens im Meteoreisen. Das gewöhnlichste Nickelerz ist Arsennickel; außerdem begleitet das Nickel nicht nur das Kobalt, sondern auch Eisen und Kupfer sehr häufig in ihren Erzen. Auch in der Sonnenatmosphäre scheint es reichlich vorzukommen. Vorkommen.

Im Kleinen erhält man Nickel durch Reduktion seiner Oxyde in einem Strome von Wasserstoffgas als graues, pyrophorisches Pulver; durch heftiges Glühen von oxalsaurem Nickel, oder durch Reduktion seiner Oxyde mittels Kohle in Weißglühhitze im geschmolzenen Zustande. Seine hüttenmäßige Gewinnung im Großen ist ein sehr verwickelter Prozeß, auf den hier näher einzugehen nicht der Ort ist. Darstellung.



**Eigen-  
schaften.**

Das Nickel ist ein Metall von grauweißer, etwas ins Gelbliche ziehender Farbe, von vollkommenem Metallglanze, politurfähig, ungefähr so hart wie Eisen und wie dieses hämmerbar und duktil; es läßt sich zu Platten auswalzen, und zu ziemlich feinen Drähten ausziehen. Es ist beinahe ebenso magnetisch wie das Eisen, schmilzt ungefähr bei derselben Temperatur wie Stabeisen und gehört daher zu den schwer schmelzbaren und strengflüssigen Metallen. Es zersetzt das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur nicht, hält sich auch an feuchter Luft lange unverändert, und hat sonach eine geringere Neigung, Sauerstoff aufzunehmen als das Eisen. In Chlorwasserstoffsäure und verdünnter Schwefelsäure ist es unter Entwicklung von Wasserstoff löslich, auch von Salpetersäure wird es sehr leicht oxydiert.

**Physiologi-  
sche Wir-  
kung der  
Nickelver-  
bindungen.**

Die Nickelverbindungen sind starke Gifte, von denen Dosen von  $\frac{1}{2}$  g Kaninchen unter Krämpfen töten, während bei Hunden dazu reichlich 1 g notwendig ist. Bereits sehr kleine Dosen verursachen Erbrechen und Durchfall.

**Atom-  
gewicht.**

Das Atomgewicht des Nickels ist noch nicht mit der wünschenswerten Genauigkeit bekannt; sicher scheint nur, daß es größer als dasjenige des Eisens und kleiner als das des Kobalts ist. Während die Bestimmungen von Clemens Winkler zu dem oben mitgeteilten Durchschnittswerte  $Ni = 58,41$  führen, fanden Richards und Cushman ganz neuerdings  $Ni = 58,28$ .

**Nickellegi-  
rungen.**

Nickel legiert sich sehr leicht mit den meisten anderen Metallen; beim Guss wird ihm eine kleine Menge Magnesium zugesetzt. Von technischer Bedeutung sind ferner die Legierungen mit Zink und mit Kupfer (s. dieses). Eine Legierung von Nickel mit Aluminium läßt sich dagegen nur auf einem Umwege erhalten, nämlich durch Eintragen einer Mischung von Schwefelnickel mit Aluminiumpulver in geschmolzenes Aluminium. Es ist nicht ratsam, Nickel und seine Legierungen, wie es vielfach geschieht, zu Kochgeschirren, Löffeln und anderen Eisgeräten zu verarbeiten, da aus solchen Geschirren beim längeren Kochen gesalzener und essigsaurer Speisen Nickel grammweise in Lösung geht und die Nickelsalze recht unangenehme Giftwirkungen verursachen (siehe oben). Dagegen ist das Nickel zu Münzmetall vorzüglich geeignet, da derartige Münzen auf kleineren Maschinen nur sehr schwer nachgemacht werden können. Unsere deutschen grauen Nickelmünzen enthalten nur 25 Prozent Nickel neben 75 Prozent Kupfer, woraus bereits deutlich die außerordentliche Färbekraft erhellt, die dem Nickel in seinen Legierungen zukommt.

**Nickel sollte  
nicht zu  
Kochge-  
schirren  
verwandt  
werden.****Geschicht-  
liches und  
Statisti-  
sches.**

Das Nickel wurde 1751 von Cronstedt und Bergmann als eigentümliches Metall erkannt; seine hüttenmäßige Gewinnung wurde aber erst im Jahre 1824 versucht. In China wird freilich das Nickel schon seit den ältesten Zeiten in Form seiner Legierungen (Packfong) benutzt. Im Abendlande ist die Nickelindustrie erst durch die Verwendung des Nickels als Münzmetall in den letzten 25 Jahren in Blüte gekommen; seitdem ist besonders durch die galvanische Vernickelung das Nickel als Überzugsmetall mit seinen vorzüglichen Gebrauchseigenschaften bekannt geworden.

Das meiste Nickel wird in Kanada und Neukaledonien produziert. Preussen brachte im Jahre 1890 484 Tonnen auf den Markt. Der Preis des Nickels betrug 1874 3,40 Mk. für das Kilogramm und stieg nach Einführung der Nickelmünzen auf 24 Mk., jetzt hat 1 kg Nickel den Wert von  $2\frac{1}{2}$  Mk.

Nickeloxydul  $\text{NiO} = 74,29$  wird durch Glühen des Nickelhydroxydes oder des kohlensauren Nickels bei abgehaltener Luft erhalten. In Krystallen gewinnt man es durch starkes Glühen von schwefelsaurem Nickel mit schwefelsaurem Kalium. Es besitzt das spezifische Gewicht 6,4 und bildet ein grünlichgraues, in Wasser unlösliches, nicht magnetisches Pulver, oder auch wohl olivengrüne kleine Krystalle. Es oxydirt sich an der Luft nicht höher und wird durch Kohle und Wasserstoff in der Hitze reduziert.

Nickeloxydul.

Ein höheres Oxyd des Nickels, das Nickelsesquioxid  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ , erhält man durch gelindes Erhitzen von Nickelnitrat, -chlorat, -karbonat an der Luft oder im Sauerstoffstrome als schwarzes unlösliches Pulver, welches beim Glühen in das Oxydul übergeht und sich in Salpeter- und Schwefelsäure unter Entwicklung von Sauerstoffgas löst. Es entwickelt mit Salzsäure Chlor, indem Nickelchlorür  $\text{NiCl}_2$  entsteht. In wässrigem Ammoniak löst es sich unter Entwicklung von Stickstoff als Oxydul auf. Es verhält sich sonach das Nickelsesquioxid wie ein Superoxyd und bildet keine Salze, wie es seine mit dem Eisenoxyde übereinstimmende Zusammensetzung doch erwarten ließe.

Nickelsesquioxid.

Nickelhydroxydul  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , durch Fällung eines aufgelösten Nickelsalzes mit Kali oder Natron erhalten, stellt einen blafs apfelgrünen, flockigen Niederschlag dar, der in Wasser etwas löslich ist und nach dem Trocknen bei starkem Erhitzen sein Wasser verliert, indem er sich in reines Nickeloxydul verwandelt. Das Trihydroxyd  $\text{Ni}(\text{OH})_3$  erhält man durch Einwirkung von Chlorgas auf in Wasser verteiltes Nickelhydroxydul, oder durch Behandlung von Nickelhydroxydul mit unterbromigsaurem Natrium (Natronlauge und Bromwasser).

Nickelhydroxyde.

Nickelnitrat  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  schmilzt schon bei  $57^\circ$  in seinem Krystallwasser und geht leicht in das wasserärmere Salz  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  über. 100 g der gesättigten Lösung enthalten bei  $20^\circ$  49,06 g des wasserfreien Salzes.

Nickelnitrat.

Einfach-Schwefelnickel  $\text{NiS}$  findet sich natürlich als Haarkies, ein grau- bis weißgelbes, undurchsichtiges, metallglänzendes, im hexagonalen Systeme krystallisirendes Mineral. Auch viele Magnetkiese enthalten geringe Mengen von Einfach-Schwefelnickel beigemengt. Schwefelnickel erhält man auf nassem Wege als schwarzen, in verdünnten Säuren sehr wenig löslichen Niederschlag durch Fällung eines Nickelsalzes mittels Schwefelammonium.

Schwefelnickel, Haarkies.

Zweifach-Schwefelnickel  $\text{NiS}_2$  ist ein Bestandteil des unter dem Namen Nickelglanz bekannten Minerals, einer molekularen Verbindung des Zweifach-Schwefelnickels mit Nickelarsen, und des Nickelantimonglanzes.

Nickelglanz.

Nickelsulfat  $\text{NiSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$  wird durch Auflösen von Nickel, Nickeloxydul oder kohlensaurem Nickel in verdünnter Schwefelsäure erhalten. Durchsichtige, schön smaragdgrüne Krystalle, deren Form,

Schwefelsaures Nickel.

wenn das Salz aus wässerigen Lösungen anschießt, die des Bittersalzes ist (rhombisches System), während aus sauren Auflösungen sich quadratische Krystalle ausscheiden. Das Salz verwittert an der Luft, dabei weiß werdend; durch Erhitzen verliert es sein sämtliches Krystallwasser und wird zu hellgelbem, wasserfreiem Salze, bei stärkerem Erhitzen wird es zersetzt. Es ist in Wasser leicht löslich.

**Chlornickel.** Das Chlornickel  $\text{NiCl}_2$  bildet im wasserfreien Zustande, so wie es durch Glühen von Nickel in einem Strome von Chlorgas erhalten wird, gelbe, glänzende, dem Musivgolde ähnliche Krystallschuppen; durch Abdampfen der Lösung von Nickel in Chlorwasserstoffsäure gewonnen, eine braungelbe Masse. Es sublimiert ohne zu schmelzen und löst sich in Wasser mit grüner Farbe. Aus der wässerigen Lösung scheiden sich beim Konzentrieren prismatische, schön grüne Krystalle  $\text{NiCl}_2 + 9\text{H}_2\text{O}$  ab.

**Nickel mit Phosphor,** **Arsen,** **Antimon.** Phosphornickel  $\text{Ni}_2\text{P}$  bildet grauglänzende durchsichtige Krystalle und entspricht im übrigen in Herstellung und Eigenschaften dem Phosphoreisen (S. 603). Verbindungen von Nickel mit Arsen finden sich im Mineralreiche als Plakodin  $\text{NiAs}$ , Rotarsennickel und Weißarsennickel  $\text{NiAs}_4$ . Das Kupfarnickel, das häufigste Nickelerz, ist ebenfalls  $\text{NiAs}$ . Auch das arsensaure Nickel  $\text{Ni}_3(\text{AsO}_4)_2 + 8\text{H}_2\text{O}$  kommt in der Natur im sogenannten Nickelocker vor. Nickel und Antimon finden sich im Mineralreiche verbunden als Antimonnickel und Nickelantimonglanz, letzterer eine Verbindung von Schwefelnickel mit Antimonnickel  $\text{NiS} + \text{NiSb}_4$ .

**Nickelborid.** Wird Nickel mit amorphem Bor im elektrischen Ofen erhitzt, so bleiben beim Behandeln der Schmelze mit verdünnter Salpetersäure prismatische Krystalle von der Zusammensetzung  $\text{NiB}$  zurück, welche magnetische Eigenschaften besitzen und den Quarz an Härte übertreffen.

**Kohlenoxydnickel.** Gegen Kohlenstoff verhält sich das Nickel ähnlich wie das Eisen; jedes durch Kohle reduzierte und in Berührung mit Kohle geschmolzene Nickel ist daher kohlenstoffhaltig. Eine sehr merkwürdige Verbindung liefert das Nickel mit dem Kohlenoxyd (vgl. S. 404): das Kohlenoxydnickel oder Nickeltetrakarbonyl  $\text{NiC}_4\text{O}_4$  ist eine farblose, bereits bei  $43^\circ$  siedende Flüssigkeit vom spezifischen Gewicht 1,38, welche bei  $-25^\circ$  in Nadeln krystallisiert und explosive Eigenschaften besitzt. Ihr Dampf brennt mit leuchtender Flamme unter Abscheidung von Nickel oder Nickeloxyd.

Dem Kohlenoxydnickel wird eine ringförmige Konstitution zugeschrieben (vergl. S. 605); doch kann das Nickel nach seiner Stellung im periodischen System (vergl. Schlufskapitel) auch recht wohl achtwertig sein, so daß  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ , dem ebenfalls sehr flüchtigen  $\text{OsO}_4$  (vergl. bei Osmium) analog wäre.

**Nickelkarbonat.** Das normale Nickelkarbonat, durch Fällen von Nickelsalzlösungen mit Alkalidikarbonaten darstellbar, ist sehr zersetzlich; die hellgrünen Niederschläge, welche normale Alkalikarbonate in Nickelsalzlösungen erzeugen, sind basische Karbonate von wechselnder Zusammensetzung.

**Nickelsilicium.** Das Nickelsilicid  $\text{SiNi}_2$ , analog dem Eisensilicid dargestellt, zeigt ein spezifisches Gewicht von 7,2.

## Kobalt, Co.

Atomgewicht  $\text{Co} = 59,07$ . Spezifisches Gewicht  $= 8,5$ . Vorwiegend zweiwertig, aber auch dreiwertig.

Gediegenes Kobalt findet sich, wenngleich in sehr zurücktretender Menge, im Meteoreisen; sonst findet es sich in der Natur nur vererzt, namentlich an Arsen und Schwefel gebunden. Die wichtigeren Kobalterze sind der Speiskobalt, Kobaltkies und Kobaltglanz. Vor-  
kommen.

Durch Reduktion seiner Oxyde im Wasserstoffgasstrom bei hoher Temperatur erhält man Kobaltmetall als schwarzgraues, pyrophorisches Pulver, welches sich an der Luft sogleich entzündet; durch Reduktion seiner Oxyde mit Kohle bei Weißglühhitze und durch heftiges Glühen von oxalsaurem Kobalt dagegen im kompakten Zustande. Darstellung.

Das Kobalt ist stahlgrau, von vollkommenem Metallglanze, sehr politurfähig, hart und spröde; das mit geringen Mengen von Kohle, Mangan und anderen Stoffen verunreinigte Metall hat sehr wenig Dehnbarkeit, während das vollkommen reine zäher zu sein scheint. Es schmilzt ungefähr bei derselben Temperatur wie Gufseisen und ist ebenso stark magnetisch wie Eisen. An trockener Luft ist es unveränderlich, an feuchter überzieht es sich allmählich mit einer Oxydschicht. Beim Glühen zersetzt es das Wasser; beim heftigen Erhitzen an der Luft oxydirt es sich unter Feuererscheinung. Von Chlorwasserstoffsäure und verdünnter Schwefelsäure wird es unter Wasserstoffgasentwicklung, jedoch langsamer wie Eisen, aufgelöst. Von Salpetersäure wird es leicht aufgelöst. Eigen-  
schaften.

Die Kobalterze und ihre Eigenschaft, Glasflüsse blau zu färben, waren bereits den Alten bekannt. Geschicht-  
liches.

Das Kobaltmetall wurde 1733 von Brandt, jedoch in unreinem Zustande, dargestellt. Methoden zu seiner Reindarstellung und namentlich auch seiner Scheidung von Nickel wurden von Liebig und Wöhler angegeben; aber erst im Jahre 1885 fanden Ilinski und Knorre eine absolut scharfe und zuverlässige Methode zur Erkennung und Abscheidung des Kobalts (vgl. S. 636). Die Kobaltoxyde werden wegen ihrer Eigenschaft, Glasflüsse blau zu färben, in der Technik zur Fabrikation blauer Gläser und namentlich zum Färben des Porzellans angewendet. Diese Farben werden auch in sehr hoher Hitze nicht zerstört. Verwen-  
dung.

Das Kobaltoxydul  $\text{CoO} = 74,95$  bildet sich beim Glühen des Metalles im Wasserdampfstrom, beim Glühen des Karbonats oder Hydroxyds unter Luftabschluß, sowie durch heftiges Glühen des Oxyduloxys  $\text{Co}_3\text{O}_4$  im Kohlendioxydstrome. Es bildet ein hell graugrünes, nicht magnetisches, in Wasser unlösliches Pulver, krystallisirt unter Umständen auch in quadratischen Tafeln. An der Luft unveränderlich, durch Kohle und Wasserstoff zu Metall reduzierbar. Das aus den Kobalterzen gewonnene unreine Kobaltoxydul führt den Namen Zaffer; es ist arsen- und nickelhaltig. Kobalt-  
oxydul.

Kobalt-  
oxydul-  
oxyd.

Beim Glühen unter Luftzutritt gehen alle Oxyde oder Hydroxyde des Kobalts in das schwarze Kobaltoxyduloxyd  $\text{Co}_3\text{O}_4 = 240,73$  über, welches am bequemsten durch kräftiges Glühen von Kobaltnitrat dargestellt wird; es bildet ein schwarzes Pulver, oder grauschwarze, metallglänzende, mikroskopische Oktaeder. Das Kobaltoxyduloxyd ist unlöslich in Wasser und in Säuren, mit Ausnahme der Schwefelsäure, auch unlöslich in Königswasser, hart, spröde und nicht magnetisch. Beim sehr gelinden Calciniren von entwässertem und zerriebenem Kobaltnitrat erhält man dagegen Kobaltsesquioxyd (Kobaltoxyd, Kobaltioxyd),  $\text{Co}_2\text{O}_3 = 165,78$ , als braunschwarzes Pulver, welches bei höherem Erhitzen Sauerstoff verliert. Eine noch höhere Oxydationsstufe, das Kobaltdioxyd  $\text{CoO}_2$ , ist in reinem Zustande bisher nicht erhalten worden.

Kobalt-  
sesquioxyd.

Kobalt-  
dioxyd.

Hydroxyde.

Durch Fällen eines Kobaltsalzes mit Alkalilauge erhält man einen gallertigen lavendelblauen Niederschlag: ein basisches Kobaltsalz, das beim Kochen leicht in rosenrotes Hydroxydul übergeht, welches getrocknet ein dunkelrosenrotes Pulver, das Kobalthydroxydul  $\text{Co}(\text{OH})_2$ , bildet. Das Hydroxydul ist in allen Säuren sehr leicht löslich und wird durch Oxydationsmittel (Brom und Natronlauge) in Kobalthydroxyd (Kobaltihydroxyd)  $\text{Co}(\text{OH})_3$  übergeführt, welches einen braunschwarzen, nach dem Kochen leicht auszuwaschenden Niederschlag bildet, der sich in Schwefelsäure in der Wärme unter Sauerstoffentwicklung, in Salzsäure unter Chlorentwicklung auflöst. Ein dem Kobaltdioxyd entsprechendes Hydroxyd ist die kobaltige Säure  $\text{H}_2\text{CoO}_3$ , deren Magnesiumsalz  $\text{MgCoO}_3$  beim Zusammenschmelzen von Kobaltoxyd mit Magnesia im elektrischen Ofen in Form granatroter, metallglänzender, harter, in starken Säuren und in Ammoniak löslicher Krystalle vom specifischen Gewicht 5,06 entsteht.

Magnesium-  
kobaltit.

Kobalt und  
Stickstoff.

Zur Vereinigung mit freiem Stickstoff hat das Kobalt keine besondere Neigung; sehr leicht aber giebt es mit den Wasserstoff- und Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs charakteristische neue Substanzen. Beim Versetzen von Kobaltsalzen mit überschüssigem Ammoniak entstehen blaue Lösungen, welche beim Stehen an der Luft eigentümliche Farbenveränderungen erleiden. Die Zahl der so entstehenden stickstoffhaltigen Kobaltverbindungen von grüner, roter, gelber Farbe (Praseo-, Purpureo-, Roseo- und Luteokobaltsalze) ist eine außerordentlich große; man faßt sie als Kobaltiakverbindungen zusammen.

Nitrokobalt.

Kobaltmetallpulver absorbirt in der Kälte große Mengen von Stickstoffperoxyd unter Bildung einer Nitroverbindung, welche nach Sabatier und Senderens nach der Formel  $\text{Co}_2\text{NO}_2$  zusammengesetzt ist (vergl. S. 173).

Wasserstoff-  
kobalti-  
nitrit.

Ein Nitrit des zweiwertigen Kobalts ist nicht darstellbar, da es mit überschüssiger salpetriger Säure unter Oxydation zu dreiwertigem Kobalt zusammentritt und eine der Ferricyanwasserstoffsäure  $\text{H}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  analoge Kobaltinitrowasserstoffsäure  $\text{H}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$  bildet, deren Salze sehr beständig sind. Ihr Natriumsalz  $\text{Na}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$  ist sehr leicht löslich; es dient als Reagens auf Kalium, Rubidium, Cäsium.

30 g krystallisiertes Kobaltnitrat werden in 60 ccm Wasser gelöst, mit 100 ccm einer konzentrierten Natriumnitritlösung (entsprechend 50 g  $\text{NaNO}_2$ ) gemischt und 10 ccm Eisessig zugegeben. Nach einigen Sekunden beginnt eine lebhaft entwickelte Entwicklung von farblosem Stickoxydgas und das Kobalt geht in die dreiwertige Form über, was sich an der Farbenänderung der Lösung beobachten läßt. Da das käufliche Natriumnitrit meist eine Spur Kali enthält, setzt das Reagens beim Stehen über Nacht gewöhnlich ein wenig eines gelben Niederschlages ab, von dem man dann abfiltriert. Die so erhaltene 15fach normale Lösung kann zum Gebrauch verdünnt werden.

Mit den Elementen der Kaliumgruppe erzeugt die Lösung des Natriumkobaltnitrits äußerst schwer lösliche gelbe Niederschläge, welche aus mikroskopischen vierseitigen Prismen bestehen und einen schärferen Nachweis von Kalium, Rubidium, Cäsium gestatten, als das gewöhnlich angewandte Platinchlorid. Zur Lösung bedarf bei Zimmertemperatur je 1 g der Doppelsalze:

	des Kaliums	des Rubidiums	des Cäsiums	
mit Platinchlorid . . . .	89 g	709 g	1 266 g	Wasser
„ Kobaltnitrit . . . .	1120 „	19 800 „	20 100 „	„

Kobaltonitrat unterscheidet sich von dem grünen Nickelnitrat (S. 609) nur durch seine rote Farbe und den anscheinend um 1° niedriger liegenden Schmelzpunkt; als Umwandlungstemperatur der beiden Hydrate wird nämlich beim Kobaltnitrat 56° angegeben. Auch scheint die Löslichkeit die des analogen Nickelsalzes um eine Kleinigkeit zu übertreffen, indem 100 g der bei 18° gesättigten Lösung 49,73 Proz. wasserfreies Kobaltnitrat enthalten (Funk). Beim Erhitzen unterscheidet es sich ebenfalls von dem Nickelsalz, welches beim Glühen Nickeloxydul hinterläßt: es bleibt nämlich je nach der Temperatur Kobaltsesquioxyd oder Kobaltoxyduloxyd im Rückstande. Die Lösung des Kobaltnitrats findet in den Laboratorien als Lötrohrreagens Anwendung.

Einfach-Schwefelkobalt  $\text{CoS}$  erhält man durch Fällung eines Kobaltsalzes mit Schwefelammonium als schwarzen, in Säuren mit Ausnahme der Salpetersäure unlöslichen Niederschlag.

Anderthalb-Schwefelkobalt  $\text{Co}_2\text{S}_3$  findet sich in der Natur als Kobaltkies in metallglänzenden, stahlgrauen, zuweilen gelblich angelaufenen Oktaedern. Zweifach-Schwefelkobalt  $\text{CoS}_2$  ist ein Bestandteil des Glanzkobalts, eines nach der Formel  $\text{CoS}_2 + \text{CoAs}_4$  zusammengesetzten, krystallisierten und zur Smaltebereitung verwendeten Minerals von rötlich-silberweißer Farbe.

Kobaltosulfat  $\text{CoSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$  findet sich natürlich als Kobaltvitriol und bildet johannisbeerrote, luftbeständige, schiefe rhombische Prismen von schwach stechendem, metallischem Geschmack; sie verlieren beim Erhitzen ihr Krystallwasser und werden rosenrot, beim Glühen die Säure, aber nur schwierig. 100 g kaltes Wasser lösen 4 g, 100 g Wasser von 70° lösen 65 g des Salzes.

Wasserfreies Chlorkobalt  $\text{CoCl}_2$  ist eine blaue, lockere Masse, die aus der Luft Wasser anzieht und sich dabei rot färbt. Ist



sublimierbar, in Wasser mit rosenroter Farbe löslich und krystallisiert beim Abdampfen der wässerigen Lösung in roten, luftbeständigen Prismen, die 6 Moleküle Krystallwasser enthalten.

**Sympathetische Tinte.** Die Auflösung des Chlorkobalts wird mit konzentrierter Salzsäure oder Schwefelsäure tief blau. Auch mit der Lösung auf Papier geschriebene Schriftzüge, anfänglich unsichtbar, werden beim jedesmaligen Erwärmen blau, dann aber wieder unsichtbar. Die sogenannte sympathetische Tinte, welche dieses Verhalten zeigt, ist eine verdünnte Auflösung von Chlorkobalt. Chlorkobalt giebt, mit Salmiak und Ammoniak versetzt und dann der Einwirkung der Luft dargeboten, unter Farbenveränderung (vergl. S. 612) eigentümliche Salze, in welchen die Base die Elemente des Ammoniaks mit Kobalt gepaart enthält.

**Kobalt und Phosphor.** Phosphorkobalt  $\text{Co}_2\text{P}$  ist, zum Unterschiede von Phosphornickel (S. 610) und von Phosphoreisen (S. 603), in konzentrierter Salpetersäure löslich. Kobaltphosphat  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$  wird als hellroter, in Ammoniak und Säuren leicht löslicher Niederschlag durch Fällung eines löslichen Kobaltsalzes mit phosphorsaurem Natrium erhalten und ist ein Bestandteil des Kobaltblaus (Thénard's Blau), welches man durch Vermischen des aus einem löslichen Kobaltsalze durch phosphorsaures Natrium gefällten phosphorsauren Kobalts mit aus einer Alaunlösung durch kohlensaures Natrium gefälltem Aluminiumhydroxyd, Trocknen und Glühen der gemengten Niederschläge erhält. Beim Glühen mit Zinkoxyd liefern die Kobaltsalze Rinmann's Grün.

**Thénard's Blau.**

**Rinmann's Grün.**

**Kobalt und Arsen.** Verbindungen des Kobalts mit Arsen finden sich im Mineralreiche als Speiskobalt  $\text{CoAs}_2$  (das gewöhnlichste Kobalterz), ferner als Arsenikkobaltkies und Glanzkobalt. Arsensaures Kobaltoxydul kommt im Mineralreiche als das unter dem Namen Kobaltblüte bekannte Mineral vor. Seine Formel ist  $\text{Co}_2(\text{AsO}_4)_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ .

**Kobaltkarbonat.** Im Verhalten gegen Bor und Kohlenstoff bietet das Kobalt gegenüber dem Eisen und dem Nickel keine wesentlichen Unterschiede; nur verliert das hellrote Kobaltkarbonat  $\text{CoCO}_3$  nicht so leicht seine Kohlensäure, wie das Nickelkarbonat. Kobaltsilicid  $\text{SiCo}_2$ , analog dem Eisensilicid dargestellt, zeigt das spezifische Gewicht 7,1. Kieselsaures Kobaltoxydul ist ein Bestandteil der durch Kobaltoxyde blau gefärbten Gläser. Die sogenannte Smalte ist ein fabrikmässig bereitetes blaues Kobaltglas, welches für die Dekoration des Porzellans und der Thonwaren, für die Herstellung blauer Emailen seit alter Zeit von größter Bedeutung ist. Früher wurde die Smalte auch vielfach zum Bläuen des Papiers und der Wäsche angewendet, in dieser Anwendung ist sie aber vom künstlichen Ultramarin verdrängt.

**Kieselsaures Kobalt, Smalte.**

## Mangan, Mn.

*Synonyma:* Manganèse (franz.); Manganese (engl.); МАНГАНЕЦЪ (manganez, russ.).

Atomgewicht  $\text{Mn} = 54,57$ . Spezifisches Gewicht 8,0. Schmelzpunkt gegen  $1900^\circ$ .



Im Meteoreisen finden sich geringe Mengen von Manganmetall; ebenso begleitet Mangan das Eisen in seinen Erzen. Als besondere Manganmineralien kommen namentlich die Manganoxyde (Pyrolusit, Braunit, Manganit, Hausmannit) und das Karbonat (Manganspat) in Betracht. Das Mangan ist auch ein Bestandteil vieler Mineralwässer, ferner pflegt es in der Asche von Pflanzen- und Tiersubstanzen vorzukommen, wenn auch nur in verhältnismäßig geringen Mengen. Vor-  
kommen.

Man erhält das Mangan durch Reduktion seiner Oxyde mit Kohle im heftigsten Gebläsefeuer; auch auf elektrolytischem Wege, aus Manganamalgam oder durch Reduktion von unter Zusatz von Chlorkalium geschmolzenem Manganchlorür mit Magnesium. Viel bequemer ist aber die Darstellung von Mangan im kompakten regulinischen Zustande durch die Anwendung des Goldschmidt'schen Verfahrens (S. 562) geworden: man trägt ein äquivalentes Gemenge von Manganoxyduloxyd mit Aluminiumgrieß löffelweise in einen hessischen Tiegel ein, nachdem man durch eine Zündkirsche die Reaktion eingeleitet hat. Nach dem Erkalten findet man den Manganregulus unter einer Decke krystallisirten Korunds. Darstellung.

Manganmetall hat das Aussehen eines hellen Roheisens mit rötlichem Schimmer, ist metallglänzend und sehr politurfähig, von so bedeutender Härte, daß es Glas und Stahl ritzt, sehr spröde, nicht magnetisch und läuft beim Erhitzen an der Luft mit ähnlichen Farben an, wie der Stahl. Wird das Erhitzen fortgesetzt, so bedeckt es sich mit braunem, pulverförmigem Oxyd. Das Mangan ist noch bedeutend schwerer schmelzbar als Eisen; im elektrischen Flammenbogen und bei sehr hoher Temperatur verflüchtigt es sich auffallend leicht, wie folgende Versuche von Moissan beweisen: Physikali-  
sche Eigen-  
schaften.

	Stromstärke (Ampère)	Spannung (Volt)	Versuchsdauer (Minuten)	Angewandt	Verflüchtigt
Cu . . . . .	350	70	5	103 g	26 g
Au . . . . .	360	70	6	100 "	5 "
Mn . . . . .	380	80	10	400 "	fast 400 g.

Manganmetall zersetzt das Wasser langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, wobei es seinen Glanz verliert und sich mit einer Oxydschicht überzieht. Kochendes Wasser wird noch schneller dadurch zersetzt. Von verdünnten Säuren wird das Mangan rasch angegriffen. Konzentrierte Schwefelsäure aber zeigt bei gewöhnlicher Temperatur geringe Einwirkung. Im Chlorgase verbrennt es zu Manganchlorür. Chemische  
Eigen-  
schaften.

Manganamalgam krystallisirt in Nadeln; ein halbfestes Amalgam erhält man durch Einwirkung von Natriumamalgam auf konzentrierte Manganchlorürlösung. Von praktischer Bedeutung sind die in der Stahlindustrie benutzten Manganeisenlegierungen (Spiegeleisen Mangan-  
legierungen.

mit 10 bis 20 Prozent Mangan, Ferromangan mit 20 bis 80 Prozent Mangan) und die Manganbronzen (vergl. bei Kupfer).

Geschichtliches.

Braunstein und ähnliche Manganerze wurden schon im Altertum bei der Glasfabrikation verwandt; die älteren Chemiker zählten sie aber meist zu den Eisenerzen. Erst 1774 wies Scheele nach, daß der Braunstein ein eigentümliches Metall enthält, und Gahn stellte 1807 das Metall in freiem Zustande her.

Mangan-oxydul.

Das Manganoxydul  $\text{MnO} = 70,45$  wird durch heftiges Glühen von Manganhydroxyd oder Mangansuperoxyd im Wasserstoffgasstrome in ganzen Krystallen (Pseudomorphosen) von hellgrüner Farbe erhalten.

Pseudo-morphosen.

Unter Pseudomorphosen versteht man in der Mineralogie regelmässige Gestalten, welche dem Körper, welcher dieselben zeigt, als solchem nicht zukommen, sondern durch Umwandlungen entstehen, infolge deren der Körper durch chemische oder mechanische Einflüsse in einen ganz anderen verwandelt wird, allein die Form des ursprünglichen Körpers beibehält (Umwandlungs- und Verdrängungspseudomorphosen).

Manganoxydul bildet ein hellgrünes, unlösliches Pulver, welches an der Luft sich bald höher oxydirt, namentlich wenn es vorher nicht stark geglüht war; oder smaragdgrüne, diamantglänzende Oktaeder, die an der Luft unveränderlich sind. Beim Erhitzen an der Luft verglimmt es zu braunem Oxyduloxyd und wird in heftiger Hitze durch Kohle, nicht aber durch Wasserstoffgas reduziert.

Mangan-oxydul-oxyd.

Ein Manganoxyduloxyd  $\text{Mn}_3\text{O}_4 = 227,23$ , vom specifischen Gewicht 4,8, findet sich als Hausmannit in spitzen, quadratischen Oktaedern des tetragonalen Systems, oder derb von braunschwarzer Farbe. In den Formen des Hausmannits kann es künstlich krystallisiert erhalten werden, durch Glühen von amorphem Manganoxyduloxyd in einem langsamen Strome von Chlorwasserstoffgas.

Mangan-sesquioxyd.

Das Mangansesquioxyd  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  krystallisiert als Braunit in Krystallen des tetragonalen Systems (Quadratoktaeder) von braunschwarzer Farbe und unvollkommenem Metallglanze; es ist nur in wenigen Säuren ohne Zersetzung löslich und entwickelt mit Salzsäure Chlor, indem es in Chlorür übergeht.

Mangan-superoxyd, Braunstein.

Das Mangansuperoxyd  $\text{MnO}_2 = 86,23$ , vom specifischen Gewicht 5,0, bildet das unter dem Namen Braunstein, Graubraunsteinerz oder Pyrolusit bekannte Mineral, welches von allen Manganerzen in der Natur am häufigsten vorkommt.

Der Braunstein bildet rhombische Krystalle von eisenschwarzer Farbe und mehr oder minder vollkommenem Metallglanze, oder krystallinische Massen. Sein Pulver ist schwarzgrau; er giebt einen grauen Strich, wodurch er sich vom Manganit unterscheidet.

Bei gelindem Glühen giebt Mangansuperoxyd bereits einen Teil seines Sauerstoffs aus, während Mangansesquioxyd im Rückstande bleibt; bei stärkerem Glühen entweicht abermals Sauerstoff und es

bleibt Oxyduloxyd. Im letzteren Falle beträgt die Gewichtsmenge des als Gas auftretenden Sauerstoffs 12 Prozent. Wird der Braunstein in einem Strome von Wasserstoffgas geglüht, so geht er in Manganoxydul ( $MnO$ ) über.

Der Braunstein findet seiner oxydirenden Eigenschaften wegen eine vielseitige Anwendung; man benutzt ihn zur Darstellung des Chlors (S. 270) und Chlorkalks, bei der Glasfabrikation und zum Färben von Porzellan und von Glasuren. Der Braunstein wird in der Technik nach seiner oxydirenden Kraft bewertet; zur Braunsteinuntersuchung benutzt man das Princip von Fresenius und Will (S. 402), indem man eine gewogene Menge des Minerals (2 bis 4 g) mit normalem Kaliumoxalat in das Gefäß *A* des in Figur 274 abgebildeten Apparates mit etwas Wasser einbringt, *B* und *C* halb mit konzentrierter Schwefelsäure füllt und nach dem Wägen des ganzen Apparates durch Lüften des Verschlusses *c* Schwefelsäure nach *A* eintreten läßt. Der Braunstein oxydirt dann sofort die Oxalsäure zu Kohlensäure, die, in *B* getrocknet, entweicht. Aus dem Gewichtsverluste des Apparates ermittelt man den Gehalt des Braunsteins an Mangandioxyd.

Bei der technischen Darstellung von Chlor oder Chlorkalk ist es von größter Wichtigkeit, aus den ablaufenden Mangananlagen Mangandioxyd zu regenerieren. Dies geschieht in dem von Walter Weldon 1867 erfundenen Apparate, welcher in Figur 275 (S. 618) und Figur 276 (S. 619) dargestellt ist. Der wichtigste Teil dieses Apparates ist das Oxydationsgefäß *B*, in welchem die in *K* neutralisirte und in den Gefäßen *AAA* geklärte Manganchlorürlösung mit Kalkmilch durch Dampf erhitzt und durch einen kräftigen, durch *C* eintretenden Luftstrom oxydirt wird. Der erhaltene Weldon-schlamm setzt sich in den Cisternen *GGGG* ab; man läßt die Chlorcalciumlauge ablaufen und bringt das rückständige Dioxyd durch die Röhren *N* in die Chlorerzeuger *III*. So gelingt es, mit ein und derselben Braunsteinmenge immer wieder neue Salzsäuremengen in Chlor überzuführen; die zwei kleinen Chlorentwickler *JJ*, die mit natürlichem Braunstein beschickt werden, dienen dazu, die unvermeidlichen Manganverluste zu decken.

Außer den nicht flüchtigen niederen Oxyden des Mangans existirt noch eine Reihe sehr sauerstoffreicher Oxyde von wesentlich anderem Charakter. Das Mangantrioxyd  $MnO_3$  ist eine dunkelrote, schon bei  $50^\circ$  verdampfende Flüssigkeit; das Manganheptoxyd  $Mn_2O_7$ , durch vorsichtige Destillation von Kaliumpermanganat mit mäßig verdünnter Schwefelsäure am besten unter vermindertem Druck dargestellt, ist eine grünschwarze, schwer bewegliche Flüssigkeit, deren specifisches Gewicht noch höher ist als dasjenige der konzentrierten Schwefelsäure. Zwischen  $60$  und  $70^\circ$  verwandelt sich das Mangan-

Anwen-  
dungen des  
Braunsteins.

Fig. 274.

B

Braunstein-  
regeneri-  
rung

Wertbestimmung des  
Braunsteins.

Mangan-  
trioxyd.

Mangan-  
heptoxyd,  
Mangan-  
tetroxyd.

heptoxyd unter Atmosphärendruck bereits in einen violetten Dampf: es ist explosiv und zersetzt sich unter Feuererscheinung besonders heftig beim Zusammentreffen mit brennbaren Substanzen. Auch ein Mangan-tetroxyd  $\text{MnO}_4$  von noch größerer Flüchtigkeit ist bekannt.

Mangan-  
hydroxydul.

Das Manganhydroxydul  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  fällt durch Zusatz von Alkalilauge (nicht von Ammoniak) zu der luftfreien Lösung eines

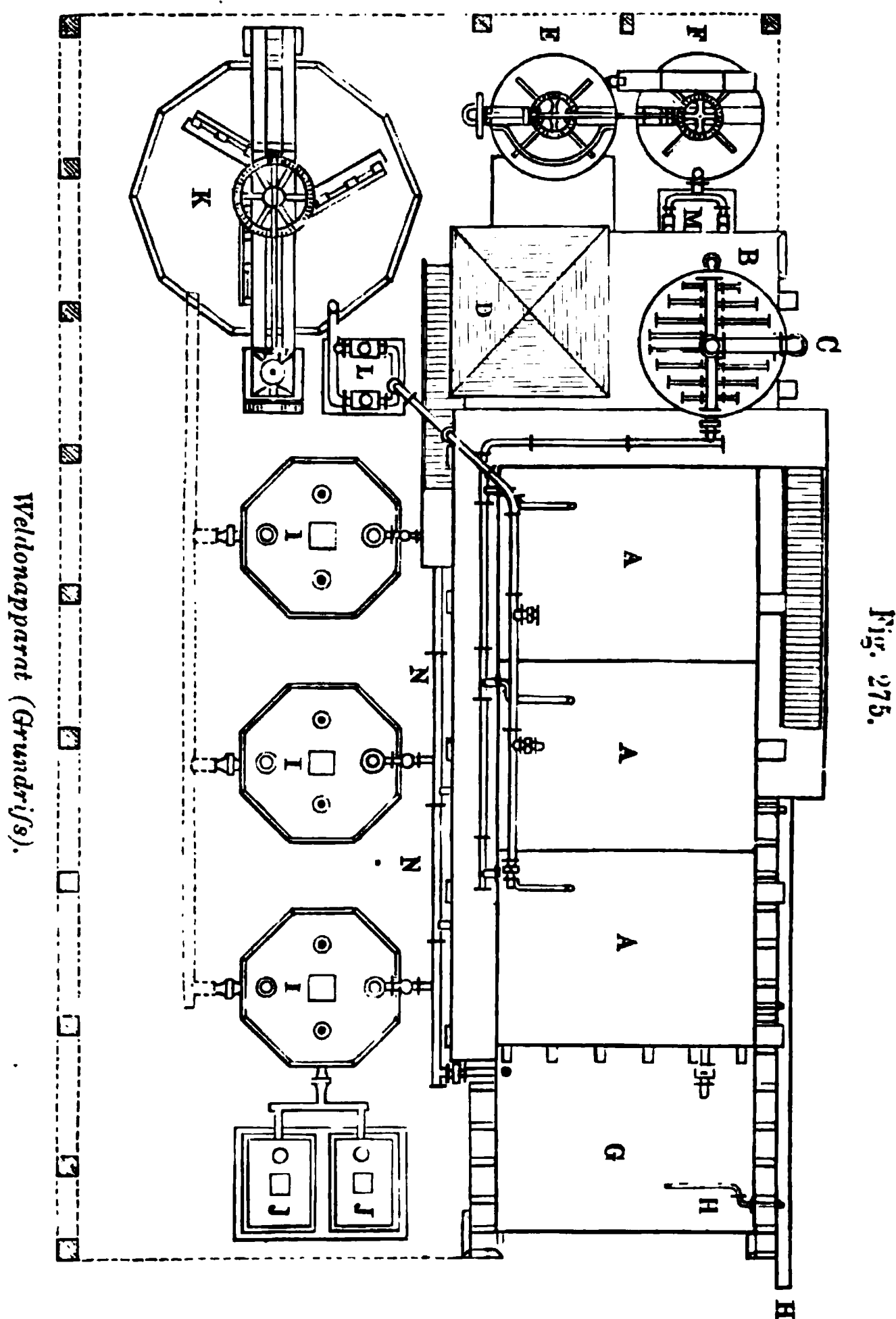


Fig. 275.

Mangani-  
hydroxyd.

Manganosalzes als ein rein weißer, an der Luft sich rasch braun färbender Niederschlag. Das Manganhydroxyd (Manganihydroxyd)  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  spaltet bei seinem Entstehen sofort Wasser ab und geht in das Hydrat  $\text{O}=\text{Mn}(\text{OH})$  über, welches beim Verdünnen der grünen Mangansulfatlösung mit viel Wasser als rotbrauner krystallinischer

Niederschlag erhalten wird. Es besitzt das spezifische Gewicht 4,4 und findet sich als Manganit in geraden rhombischen Säulen, oder derb, von dunkel braunschwarzer Farbe. Hydrate des Mangandioxyds finden sich in der Natur als Wad oder Manganschaum und ent-

Weldonapparat (Aufsicht).

stehen beim Weldonprozeß (vgl. oben); sie verhalten sich wie schwache Säuren, röten im feuchten Zustande Lackmuspapier, setzen aus Alkali- und Alkalierdkarbonaten Kohlensäure in Freiheit und bilden mit den

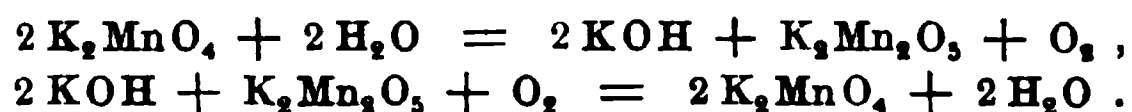
Psilomelan. genannten Basen salzartige Verbindungen, die man als **Manganite** bezeichnet. Das Kaliummanganit  $K_2Mn_2O_5$  hinterbleibt beim Glühen von Kaliumpermanganat als braunschwarzes Pulver und begleitet auch zuweilen das Baryummanganit, welches natürlich als Psilomelan (Hartmanganerz) in eisengrauen, wasserhaltigen Massen vorkommt. Bei den höheren Hydroxyden des Mangans ist die saure Natur noch viel stärker ausgeprägt.

Mangan-  
säure.

Das Hydrat des Mangantrioxyds  $MnO_3$ , die zweibasische Mangansäure  $H_2MnO_4$ , ist im freien Zustande ganz unbeständig, bildet aber glühbeständige Salze von grüner Farbe. So erhält man beim Zusammenschmelzen ätzender oder kohlensaurer Alkalien mit manganhaltigen Substanzen bei Luftzutritt immer grün gefärbte Massen, welche Salze der Mangansäure enthalten. Wie die Zusammensetzung der Mangansäure  $H_2MnO_4$  derjenigen der Schwefelsäure  $H_2SO_4$  analog ist, so krystallisiren auch ihre Salze in denselben Formen wie die Sulfate; auch in der Löslichkeit zeigen die Manganate große Ähnlichkeit mit den Sulfaten: die Manganate der Erdalkalien sind unlöslich in Wasser. Das Kaliummanganat  $K_2MnO_4$  erhält man durch Zusammenschmelzen von Ätzkali mit Braunstein mit oder ohne Zusatz eines Chlorats oder Nitrats als Oxydationsmittel.

Minera-  
lisches  
Chamäleon.

Die durch diese Operation entstandene schwarze Masse löst sich in Wasser mit schön grüner Farbe auf. Verdunstet man die Auflösung im luftverdünnten Raume neben konzentrierter Schwefelsäure, so erhält man Kaliummanganat  $K_2MnO_4$  in grünen Krystallen. Läßt man die Auflösung der schwarzen Masse aber an der Luft stehen, so geht ihre Farbe rasch durch Blau, Violett und Purpur in Rot über. Sie enthält dann übermangansaures Kalium. Dieses Farbenwechsels halber wurde die durch Zusammenschmelzen von Kaliumhydroxyd mit Braunstein erhaltene schwarze Masse von den älteren Chemikern mineralisches Chamäleon genannt. Eine Anwendung des Kaliummanganats haben wir bereits auf Seite 92 kennen gelernt; sie beruht auf der Überführung des Kaliummanganats durch überhitzten Wasserdampf bei  $450^\circ$  in ein Gemenge von Ätzkali und Kaliummanganit und der Regenerirung des Manganats im Luftstrom:



Diese umkehrbare Reaktion benutzte Tessié du Motay zur Sauerstoffdarstellung.

Über-  
mangan-  
säure.

Viel beständiger als die zweiwertige Mangansäure  $H_2MnO_4$  ist die einbasische Übermangansäure  $HMnO_4 = 119,1$ . Die Übermangansäure  $HMnO_4$  ist der Überchlorsäure  $HClO_4$  (S. 288) analog, und die übermangansauren Salze oder Permanganate sind den Perchloraten isomorph. Eine Lösung der freien Übermangansäure bildet sich beim Eintragen von Manganheptoxyd  $Mn_2O_7$  in Eiswasser; sie besitzt eine intensiv violette Färbung. Das Kaliumpermanganat  $KMnO_4$  entsteht, wenn man in die grüne Lösung des Kaliummanganats Kohlensäure oder Chlorgas einleitet, bis die Flüssigkeit eine rein

Kaliumper-  
manganat.

violettrote Färbung angenommen hat. Es krystallisirt in dunkeln, dichroitischen Prismen des rhombischen Systems, welche fast metallischen Glanz besitzen und sich bei  $15^{\circ}$  in 16 Teilen Wasser zu einer intensiv violettroten Flüssigkeit lösen. Selbst sehr verdünnte Lösungen des Kaliumpermanganats haben einen sehr herben, bitterlichen Geschmack und üben auf alle organischen Substanzen, namentlich auf Geruchs-, Fäulnis- und Ansteckungstoffe eine sehr energische oxydirende und zerstörende Wirkung aus. Das Permanganat findet daher eine ausgedehnte Anwendung zur äußerlichen Desinfektion und Desodorirung; innerlich gegeben wirkt es giftig. In der Malsanalyse dient das Kaliumpermanganat zur Oxydimetrie (vergl. S. 310).

Manganonitrat  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$  schmilzt schon bei  $26^{\circ}$  in seinem Krystallwasser. Manganonitrat.

Das Mangansulfid  $\text{MnS}$  findet sich im Mineralreiche in eisen-schwarzen bis dunkel stahlgrauen Würfeln als Manganblende oder Manganglanz, und kann auch künstlich durch Glühen von Manganit in Schwefelkohlenstoffdampf in Pseudomorphosen krystallisirt erhalten werden. Man stellt es gewöhnlich durch Erhitzen seiner Hydrate im Schwefelwasserstoffstrom dar; es läßt sich im elektrischen Ofen schmelzen, ohne dabei durch die Kohlenelektroden reduziert zu werden, und erstarrt in dunkelgrünen, durchscheinenden Oktaedern oder Würfeln vom specifischen Gewicht 4,06. Es bildet zwei Hydrate von recht verschiedenem Aussehen: ein wasserreiches Hydrat erhält man durch Fällung eines Manganosalzes durch Schwefelammonium in der Kälte in Gestalt eines fleischroten Niederschlages, während ein wasserarmes grünes Mangansulfid in der Hitze bei Gegenwart überschüssigen Schwefelammoniums entsteht. Ein Mangandisulfid  $\text{MnS}_2$  findet sich als Hauerit in regulären Oktaedern vom specifischen Gewicht 3,46. Mangansulfid.

Manganosulfat (Manganvitriol)  $\text{MnSO}_4$  erhält man durch Erhitzen von Mangansuperoxyd mit Schwefelsäure, zuletzt bis zum schwachen Glühen, Auflösen des Rückstandes in Wasser und Krystallisation. Je nach der Temperatur, bei welcher die Krystallisation stattfindet, erscheint das Salz in verschiedenen Krystallformen mit verschiedenem Wassergehalte. Die dem Kieserit (S. 543) entsprechende Verbindung  $\text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  ist noch bei  $280^{\circ}$  beständig. Das Salz  $\text{MnSO}_4 + 4 \text{H}_2\text{O}$  ist dimorph (Schieber) und in heißem Wasser schwerer löslich, als in mäßig warmem; das Salz  $\text{MnSO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$ , isomorph dem Kupfervitriol, krystallisirt zwischen  $+15^{\circ}$  und  $+20^{\circ}$ ; ein dem Eisenvitriol isomorphes Salz  $\text{MnSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$  ist sehr leicht löslich, scheidet sich nur unter  $0^{\circ}$  aus und schmilzt bereits bei  $+19^{\circ}$ . Manganosulfat.

Das grüne, sehr unbeständige Manganisulfat  $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$  entsteht bei gelindem Erwärmen von Mangansuperoxyd mit konzentrierter Schwefelsäure. Das Manganisulfat ist ein kräftiges Oxydationsmittel, indem es an oxydable Stoffe (wie z. B. schweflige Säure, salpetrige Säure) Sauerstoff abgibt und sich dabei entfärbt; es verwandelt sich dabei in Manganosulfat. Sowohl das Manganisulfat, als auch die mit Alkalisulfaten daraus erhältlichen dunkel-violetten Manganalaune sind nur bei Gegenwart überschüssiger Schwefelsäure in Lösung beständig und werden durch Wasser zersetzt (vergl. oben bei Manganihydroxyd). Manganisulfat.



Mangan-  
chlorür.

Wasserfreies Manganchlorür  $\text{MnCl}_2$  bildet eine hell rosenrote, krystallinische, schmelzbare Masse, die zerfließlich ist und deren rosenrote Lösung beim Abdampfen blafsrote Krystalle von wasserhaltigem Chlormangan  $\text{MnCl}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$  absetzt. Beim Glühen verlieren dieselben ihr Krystallwasser und gehen ohne Salzsäureverlust in wasserfreies Chlormangan über. Man erhält das Chlormangan als Nebenprodukt bei der Bereitung des Chlors aus Braunstein und Salzsäure und befreit es von beigemengten, weniger beständigen Metallchloriden durch Calciniren und Digeriren des löslich gebliebenen Anteils mit etwas aufgeschlämmtem Mangankarbonat. Doppelsalze des im freien Zustande unbeständigen Mangantrichlorids  $\text{MnCl}_3$  hat Neumann dargestellt.

Mangan-  
phosphat.

Das zweiwertige Mangan verhält sich gegen Phosphorsäure ähnlich dem Magnesium. Das dreiwertige Mangan bildet dagegen ein grünlichgraues Manganphosphat  $\text{MnPO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ , welches man am bequemsten erhält, indem man ein Gemisch von Phosphorsäure  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , Eisessig und konzentrierter Manganosulfatlösung bei  $100^\circ$  allmählich mit Kaliumpermanganatlösung oxydirt.

Mangan-  
carbid.

Mangancarbid  $\text{Mn}_3\text{C}$  zersetzt Wasser bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung gleicher Volume Wasserstoff und Methan; es steht im Gegensatz zu den beständigen Eisencarbiden (S. 604).

Mangan-  
spat.

Manganokarbonat (kohlensaures Manganoxydul)  $\text{MnCO}_3$  findet sich in der Natur als das unter dem Namen Manganspat bekannte Mineral in hexagonalen, durchscheinenden, glasglänzenden, fleischroten bis rötlichweißen Krystallen, oder derb (Dialogit); in freier Kohlensäure aufgelöst, in vielen Mineralquellen. Durch Fällung der Lösung eines Manganoxydulsalzes mit kohlensaurem Natrium erhalten, bildet es ein weißes, zartes, an der Luft sich bräunendes Pulver, in Wasser unlöslich, löslich dagegen in kohlensäurehaltigem Wasser. Beim Erhitzen an der Luft geht es in Oxyduloxyd, bei abgehaltener Luft in Manganoxydul über.

Mangan-  
silicid.

Das krystallinische, harte, spröde, stahlgraue Mangansilicid  $\text{Mn}_2\text{Si}$  vom specifischen Gewicht 6,6 ist nur im elektrischen Ofen schmelzbar, an der Luft beständig, in warmer Kalilauge oder Flusssäure leicht löslich, im ersteren Falle unter Abscheidung von Manganhydroxydul. Mangansilikat (kieselsaures Manganoxydul) ist ein Bestandteil mehrerer Mineralien, so namentlich des Mangankiesels, Tephroits, Heteroklins und Helvins.

Mangan-  
silikat.

## Chrom, Cr.

Atomgewicht = 51,74. Specifisches Gewicht 6,8. Zwei-, drei- und sechswertig.

Vor-  
kommen.  
Gewinnung.

Chrom findet sich in der Natur hauptsächlich als Chromeisenstein. Das Chrom erhält man durch Reduktion von Chromoxyd mit Kohle bei stärkster Weißglut, oder durch Reduktion von Chromchlorid mit Natrium oder Zink ebenfalls in hoher Temperatur. Auch beim Erhitzen des Chromamalgams bei Luftabschluß hinterbleibt metallisches Chrom. Am bequemsten bereitet man es aber durch Entzünden eines

festgestampften Gemisches von Chromoxyd (1510 g) und Aluminiumfeile (540 g) mit Goldschmidt'schen Zündkirschen (aus Aluminiumpulver und Baryumsuperoxyd).

Mit Säuren zeigt das Chrom, je nach seiner Darstellungsweise, mehr Pulsationen. oder minder deutliche Pulsationen. So nennt man nach Schönbein die Eigenschaft mancher Metalle, sich rhythmisch zu lösen, in den dazwischenliegenden Zeitintervallen aber in passivem Zustande (S. 589) zu verharren.

Durch Kohle bei sehr hoher Temperatur aus seinem Oxyde reduziert, ist es ein stahlgraues, außerordentlich strengflüssiges, nur im Knallgasgebläse (S. 124) oder im elektrischen Ofen (S. 432), und zwar schwieriger als Platin schmelzbares Metall, welches eine sehr bedeutende Härte besitzt und Glas schneidet. Auf diese Art reduziert, wird es von Salzsäure sehr leicht aufgelöst, von Schwefelsäure aber wenig und von Salpetersäure gar nicht angegriffen. Eigenschaften.

Durch Reduktion des Chromchlorids mittels schmelzenden Zinks gewonnen, ist es ein hellgraues, aus kleinen rhomboedrischen Krystallen bestehendes Pulver, welches, an der Luft erhitzt, gelb und blau wie Stahl anläuft und allmählich sich mit einer grünen Schicht von Chromoxyd bedeckt, in reinem Sauerstoffgase aber unter Funkensprühen beim Erhitzen verbrennt; Salzsäure löst es leicht auf, ebenso Schwefelsäure beim Erwärmen, Salpetersäure aber ist ohne Einwirkung. Aus dem Chromchlorid endlich durch Reduktion mit Natrium dargestellt, bildet es glänzende Krystalle des tesseralen Systems, welche der Einwirkung aller Säuren, selbst der des Königswassers, widerstehen. Das aus dem Amalgam gewonnene Chrom ist im Gegensatze dazu außerordentlich reaktionsfähig, entzündet sich an der Luft und reagiert leicht mit Stickgas, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd.

Ein weiches, glänzendes Chromamalgam  $Hg_3Cr$ , sowie ein härteres Amalgam von der Zusammensetzung  $HgCr$  ist durch Elektrolyse auf nassem Wege aus Chromchlorid erhalten worden. Eine krystallisierte Verbindung von Chrom mit Aluminium erhält man durch Glühen von Chromchlorid mit Aluminium, oder durch Einwirkung von Chlorkalium-Chromchlorid auf Aluminium, bei hoher Temperatur. Die Krystalle dieser Legierung sind zinnweiß, sehr schwer schmelzbar und luftbeständig. Ein Ferrochrom mit 60 Prozent läßt sich aus Chromeisenstein leicht im elektrischen Ofen darstellen und von seinem Kohlenstoffgehalte durch Umschmelzen in einem mit Calciumchromit ausgefütterten Kalktiegel befreien. Das Ferrochrom dient in der Stahlfabrikation; auch andere Legierungen des Chroms beginnt man technisch zu verwenden, da Chrom die Metalllegierungen gegen chemische Agentien und gegen hohe Temperaturen widerstandsfähiger macht. Es empfiehlt sich daher zur Herstellung von Geräten und Apparaten. Legierungen des Chroms.

Ein Chromoxydul  $CrO$  ist nicht bekannt, denn das Chromoxyd (Chromsesquioxyd)  $Cr_2O_3 = 151,1$  ist von einer ganz hervorragenden Beständigkeit und wird beim Glühen im Wasserstoffstrome ebenso wenig reduziert wie die Thonerde. Es bildet sich beim Erhitzen von Chromtrioxyd mit oder ohne reduzierende Zusätze als ein dunkel grasgrünes, unschmelzbares Pulver, welches nach dem Glühen in allen Säuren fast unlöslich ist, oder in Form grünschwärzer, glänzender, sehr harter Krystalle vom spezifischen Gewicht 5,61, die mit Aluminium- und Eisenoxyd isomorph sind. In Wasser ist es vollkommen unlöslich und erteilt den Glasflüssen eine schöne grüne Farbe. Es macht den färbenden Bestandteil des Smaragds aus und wird auch als grüne Farbe in der Porzellanmalerei gebraucht. Chromoxyd.

Darstellung  
des Chrom-  
oxyds.

Natriumdichromat (250 g), in einer großen Metallschale (10 Liter) in Glycerin (40 ccm vom specifischen Gewicht 1,23) unter Zusatz von wenig Wasser (15 ccm) auf dem Wasserbade gelöst, pflegt sich beim Umrühren von selbst zu entzünden; im anderen Falle entzündet man den braunen Syrup und bedeckt die Schale sofort. Die sehr voluminöse grüne Asche ist nach dem Auslaugen mit Wasser reines Chromoxyd. Krystallisirt wird es erhalten durch Glühen eines Gemisches von dichromsaurem Kalium und Kochsalz. Krystallisirtes Chromoxyd erhält man auch, wenn man über erhitztes dichromsaures Kalium, welches sich in einer Verbrennungsröhre befindet, Wasserstoffgas leitet und nach dem Erkalten die Schmelze mit Wasser auslaugt. Ein magnetisches Chromoxyd  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  entsteht aus Chromylchloriddampf bei  $300^\circ$  und krystallisirt in grünen rhombischen Säulen.

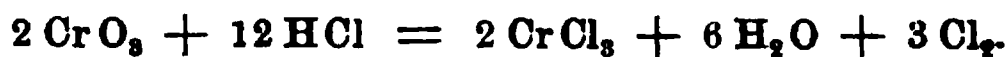
Magneti-  
sches  
Chromoxyd.  
Chromtri-  
oxyd.

Chromtrioxyd  $\text{CrO}_3 = 99,38$  erhält man durch Versetzen einer konzentrirten Kaliumdichromatlösung mit konzentrirter Schwefelsäure. Es wird hierbei saures schwefelsaures Kalium gebildet, welches gelöst bleibt, während das Chromsäureanhydrid sich allmählich in Krystallen ausscheidet. Es bildet karmoisinrote, zuweilen sehr lange Prismen, oder ein schön rotes Krystallpulver, an der Luft sehr zerfließlich; schmeckt sauer und ätzend, färbt die Haut braun und löst sich in Wasser mit brauner Farbe auf. Auf manche tierische Gewebe wirkt es schrumpfend und erhärtend, so daß davon sehr dünne Durchschnitte gemacht werden können, es wird deshalb in der Histologie zur Darstellung mikroskopischer Präparate angewendet. Seine hervorragendste Eigenschaft ist ein außerordentlich starkes Oxydationsvermögen. Beim Erhitzen über seinen bei  $190^\circ$  liegenden Schmelzpunkt verflüchtigt es sich nur zum sehr geringen Theile unzersetzt, die Hauptmenge des Chromtrioxyds zerfällt glatt in Chromoxyd und Sauerstoff. Es wird ferner zu Chromoxyd reduziert durch die meisten organischen Stoffe, so namentlich schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Papier (weshalb es nicht durch Papier filtrirt werden darf), durch Zucker, Weingeist und andere organische Stoffe. Leitet man über trockenes Chromtrioxyd einen Strom von trockenem Ammoniakgas, so wird es lebhaft glühend und verwandelt sich in Chromoxyd:



Die Reduktion durch gewisse organische Substanzen ist zuweilen ebenfalls von so heftiger Erhitzung begleitet, daß letztere sich entzünden (Alkohol, Äther).

Durch Chlorwasserstoffsäure wird es beim Erhitzen in Chromchlorid verwandelt, wobei sich gleichzeitig Chlor entwickelt:



Chrom-  
tetroxyd.  
Chrom-  
hydroxydul.

Über ein Chromtetroxyd  $\text{CrO}_4$  vergl. S. 627.

Das Hydroxydul  $\text{Cr}(\text{OH})_2$  fällt aus einer Lösung von Chromchlorür durch Zusatz von Alkalien als ein gelber Niederschlag heraus, der sich beim Trocknen zu braunem Chromhydroxyduloxyd  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$  oxydirt.

Chrom-  
hydroxyd.

Chromhydroxyd (Chromoxydhydrat)  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  stellt ein bläulichgraugrünes Pulver dar, welches sich in Säuren leicht zu

Chromisalzen auflöst. Es wird durch Fällung eines Chromisalzes mittels Ammoniaks erhalten und verliert leicht 1 Molekül Wasser unter Bildung des Hydroxyds  $\text{O}=\text{Cr}-\text{OH}$ , welches als Chromocker in der Natur vorkommt.

Unter dem Namen Chromgrün kommt ein schön grünes Chromhydroxyd (Guignet's Grün) als Farbstoff in den Handel, welches durch Glühen eines Gemenges von Kaliumdichromat und krystallisirter Borsäure und Auswaschen der Schmelze mit Wasser dargestellt wird. Es scheint nach der Formel  $\text{Cr}_2\text{O}(\text{OH})_4 = \text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$  zusammengesetzt, enthält aber häufig auch Bor.

Guignet's  
Grün.

Chromhydroxyd besitzt, ganz wie die Thonerde, sowohl basische als auch schwach saure Eigenschaften. Daher löst sich der in den Auflösungen der gewöhnlichen Chromsalze durch kaustisches Kali erhaltene Niederschlag von Chromhydroxyd in überschüssigem Kali wieder auf. In der Lösung ist ein übrigens schon beim Kochen zersetzliches Salz des Chromhydroxydes mit Kalium enthalten, in welchem das erstere dieselbe Rolle spielt, wie die Thonerde in den Aluminaten (S. 566). Derartige Verbindungen des Chromhydroxyds, in welchen dessen Wasserstoff durch Metalle ersetzt ist, nennt man Chromite. Ein Baryumtetrachromit  $\text{BaO} + 4\text{Cr}_2\text{O}_3$  wird in schwarzen, harten, glänzenden, sehr beständigen Krystallen durch Erhitzen von Chromoxyd mit Baryumoxyd im elektrischen Ofen erhalten; im Sauerstoffstrom erhitzt, verbrennt es unter Bildung von Baryumchromat. Das Ferrochromit  $\text{O}=\text{Cr}-\text{O}-\text{Fe}-\text{O}-\text{Cr}=\text{O}$  bildet als Chromeisenstein das häufigste Chromerz. Der Chromeisenstein, ein vorzugsweise in Norwegen und Nordamerika vorkommendes Mineral, bildet gewöhnlich derbe, fettglänzende Massen von graugrüner, oder auch wohl grauschwarzer Farbe, zuweilen aber reguläre Oktaeder. Er ist das Material für die Darstellung der meisten Chrompräparate, da aus ihm das Natriumdichromat gewonnen wird, welches der Ausgangspunkt für die meisten übrigen Chrompräparate ist.

Chromite.

Chromeisen-  
stein.

Die Chromsäure  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ , der Schwefelsäure analog zusammengesetzt, ist in freiem Zustande nicht bekannt, da sie, aus ihren Salzen in Freiheit gesetzt, sofort in ihr Anhydrid und Wasser zerfällt:

Chrom-  
säure.



Ihre Salze aber sind leicht darstellbar, sehr gut charakterisirt, beständig und den Sulfaten isomorph. Die Chromsäure unterscheidet sich aber von der Schwefelsäure dadurch, daß infolge ihrer großen Neigung zur Wasserabspaltung saure Salze der Chromsäure überhaupt nicht darstellbar sind, sondern im Momente ihrer Entstehung sofort jene Umwandlung erleiden, welche die Disulfate erst bei hoher Temperatur durchmachen: sie gehen in Salze der Dichromsäure  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  über, welche vollkommen der Pyroschwefelsäure  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$  entspricht.

Das Kaliumchromat  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  (gelbes chromsaures Kalium) erhält man fabrikmäßig, indem man fein gepulverten Chromeisenstein mit Pottasche und Salpeter zusammenschmilzt und die geschmolzene Masse mit Wasser auslaugt; im Kleinen, indem man eine Auflösung von dichromsaurem Kalium so lange mit kohlensaurem Kalium versetzt, bis sie eine hellgelbe Farbe angenommen hat. Es bildet gelbe, glänzende Krystalle von derselben Form wie jene des neutralen schwefelsauren Kaliums, in Wasser mit gelber Farbe leicht löslich. Die Lösung bläut gerötetes Lackmuspapier. Beim Er-

Kalium-  
chromat.

hitzen schmilzt es. Auf Zusatz von Schwefelsäure oder Salpetersäure zu seiner konzentrierten Lösung krystallisirt Kaliumdichromat.

*Specifisches Gewicht von Kaliumchromatlösungen.*

Proz. $K_2CrO_4$	Spec. Gew.	Proz. $K_2CrO_4$	Spec. Gew.	Proz. $K_2CrO_4$	Spec. Gew.	Proz. $K_2CrO_4$	Spec. Gew.
5	1,041	15	1,129	25	1,227	35	1,339
10	1,084	20	1,177	30	1,281	40	1,399

Kalium-  
dichromat.

Das Kaliumdichromat  $K_2CrO_7$  (rotes chromsaures Kalium) bildet dunkel orangerote, grofse Krystalle: rechtwinklig vierseitige Tafeln und Säulen, die sich zu einem gelbroten Pulver verreiben lassen. Es schmilzt leicht, ohne sich zu zersetzen, schmeckt bitterlich metallisch, rötet Lackmus, und löst sich in Wasser mit gelbroter Farbe auf. Aus einer heifs gesättigten Lösung des Salzes fällt Schwefelsäure Chromtrioxyd; mit Schwefelsäure erhitzt, zerfällt es in schwefelsaures Chromkalium (Chromalaun), Wasser und Sauerstoffgas. Hierauf beruht eine Methode der Darstellung des Sauerstoffgases. Durch schweflige Säure und durch Schwefelwasserstoff wird es teilweise zu Chromoxyd reduziert; mit Schwefelsäure und Weingeist vermischt, giebt es Chromalaun.

*Specifisches Gewicht von Kaliumdichromatlösungen.*

Proz. $K_2Cr_2O_7$ . . . . .	5	10	15
Spec. Gew. . . . .	1,037	1,073	1,110

Chrom-  
saures Am-  
monium.

Ammoniumchromat  $(NH_4)_2CrO_4$  bildet gelbe, in Wasser leicht lösliche Krystalle; Ammoniumdichromat  $(NH_4)_2Cr_2O_7$  granatrote, in Wasser lösliche Krystalle, welche sich beim Erhitzen unter heftigem Erglühen in Chromoxyd verwandeln.

Natrium-  
dichromat.

Das Natriumchromat  $Na_2CrO_4 + 10H_2O$  schmilzt im Krystallwasser bereits bei 23°. Das Natriumdichromat  $Na_2Cr_2O_7 + 2H_2O$  hat neuerdings, seit man auch dieses leicht lösliche Salz technisch zu behandeln gelernt hat, eine viel gröfsere Bedeutung gewonnen als die entsprechenden Kaliumsalze. Chromeisenstein aus der europäischen Türkei oder aus Kleinasien mit 51 Prozent Chromsesquioxyd wird in rotirenden Mactaeröfen mit Generatorfeuerung acht Stunden lang in inniger Mischung mit Calciumoxyd unter Zusatz von wenig Soda bei gutem Luftzutritt geglüht, wobei das Pulver nicht fritten darf. Dann schliesst man das gebildete Calciumchromat mit Sodalösung bei 120° auf, dampft die vom Calciumkarbonat abfiltrirte Lösung bis zum specifischen Gewichte 1,5 ein und versetzt mit Schwefelsäure vom specifischen Gewicht 1,7; dabei fällt direkt wasserfreies Natriumsulfat in fester Form. Die Lauge dampft man auf ein specifisches Gewicht von 1,5, schliesslich auf 1,9 ein und lässt sie dann krystallisiren. Das so erhaltene Natriumdichromat  $Na_2Cr_2O_7 + 2H_2O$  bildet triklone, hyazinthrote, sehr hygroskopische Prismen vom specifischen Gewicht 2,52. Es ist in Wasser ausserordentlich leicht löslich, schmilzt wenig über 100° und verliert dabei sein Wasser; im Handel ist vielfach ein geschmolzenes Salz, welches, da die chemisch nicht vorgebildeten, an das weniger Chromsäure enthaltende Kaliumdichromat gewöhnten Techniker damit noch nicht umgehen können, durch Zusatz von Natriumsulfat auf den Chromsäuregehalt des Kaliumdichromats eingestellt wird.

*Specifisches Gewicht von Natriumdichromatlösungen.*

Proz. $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Spec. Gew.	Proz. $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Spec. Gew.
5	1,035	30	1,208
10	1,071	35	1,245
15	1,105	40	1,280
20	1,141	45	1,313
25	1,171	50	1,343

Baryumchromat  $\text{BaCrO}_4$  wird durch Fällung von chromsaurem Kalium mit einem löslichen Baryumsalze erhalten, stellt ein hellgelbes, in Wasser schwer lösliches Pulver dar und kommt als gelbe Farbe (gelber Ultramarin) in den Handel.

Chrom-  
saures  
Baryum.

Versetzt man eine Wasserstoffsuperoxyd enthaltende Flüssigkeit mit Äther und einigen Tropfen einer Mischung von dichromsaurem Kalium und konzentrierter Schwefelsäure und schüttelt um, so bildet sich Überchromsäure, welche den Äther prachtvoll blau färbt; wir haben diese empfindliche Reaktion auf Wasserstoffsuperoxyd bereits auf S. 142 besprochen. Nach Wiede, der krystallisierte Alkalisalze dieser sehr unbeständigen Säure erhielt, kommt der Überchromsäure die Formel  $\text{HCrO}_5$  zu; durch Ammoniak wird sie leicht in die Verbindung  $\text{CrO}_4\text{N}_3\text{H}_9$  verwandelt, in der man eine Vereinigung von Chromtetroxyd  $\text{CrO}_4$  mit 3 Molekülen Ammoniak vermutet.

Überchrom-  
säure.

Das Chrom hat, wie die Thonerde, nur äußerst geringe Neigung zur Vereinigung mit Schwefel; durch Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas auf geschmolzenes Chrommetall läßt sich indessen ein krystallisiertes Chromsulfid  $\text{Cr}_2\text{S}_3$  vom specifischen Gewicht 4,1 in sehr harten, wenig reaktionsfähigen prismatischen Krystallen erhalten. Von dem bisher nicht bekannten Chromosulfat  $\text{CrSO}_4$  erhielten Pélilot und Laurent Doppelsalze mit Kalium- und mit Ammoniumsulfat, welche in der Zusammensetzung dem Schönit (S. 543) entsprechen.

Chrom-  
sulfid.

Chromo-  
sulfat.

Chromisulfat  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O}$  wird durch Auflösen von Chromhydroxyd in Schwefelsäure erhalten und krystallisiert in blau-violetten Oktaedern, die sich in Wasser mit violetter Farbe lösen. Erwärmt man aber die Lösung, so geht ihre Farbe in Grün über. Beim Verdampfen der Lösung erhält man eine amorphe grüne Masse, die sich in Wasser wieder mit grüner Farbe löst; aber nach längerem Stehen wird die Lösung wieder violett. Durch die Bildung dieser grünen, nicht krystallisierbaren Form des Chromsulfats wird auch die Darstellung der violetten, ziemlich schwer löslichen Chromalaune erschwert, welche man nur aus warmem, nicht aber aus kochendem Wasser umkrystallisieren darf.

Chromi-  
sulfat.

Chromchlorür  $\text{CrCl}_2$  erhält man durch Glühen von Chromchlorid in Wasserstoffgas oder durch Erhitzen von Chrommetall im Chlorwasserstoffstrome. Es bildet weisse, seidenglänzende Nadeln vom specifischen Gewicht 2,75 und ist sehr schwer flüchtig. An trockener Luft beständig, zieht es an feuchter sehr leicht Wasser an; es löst sich in Wasser mit himmelblauer Farbe. Diese Lösung besitzt ein außerordentlich starkes Reduktionsvermögen und nimmt mit großer Begierde unter Grünfärbung Sauerstoff aus der Luft auf. Eine salzsaure Lösung des Chromchlorürs dient daher als Absorptionsmittel für Sauer-

Chrom-  
chlorür.



stoffgas; man gewinnt sie durch Lösen des roten Chromoacetats  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cr}$  in konzentrierter Salzsäure. Das wasserhaltige Chromchlorür ist in konzentrierter Salzsäure weniger leicht löslich als in reinem Wasser und ist daher auch gelegentlich in blauen Kryställchen erhalten worden, welche 4 bis 6 Moleküle Wasser enthalten.

Chrom-  
chlorid.

Wenn man ein inniges Gemenge von Chromoxyd und Kohle in Chlorgas glüht, so erhält man Chromchlorid  $\text{CrCl}_3$  in Gestalt pfirsichblütroter glänzender Blätter und Krystallschuppen. Das so erhaltene Chromchlorid ist in Wasser unlöslich, löst sich aber darin auf Zusatz einer Spur Chromchlorür sogleich unter lebhafter Erwärmung zu einer grünen Flüssigkeit auf, die aus sehr konzentrierter Lösung grüne Krystalle von wechselndem Wassergehalt absetzt.

Chromyl-  
chlorid.

Zur Darstellung des dem Sulfurylchlorid (Seite 294) entsprechenden Chromylchlorids  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  schmilzt man 200 g gelbes Kaliumchromat  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  mit 122 g Kochsalz in einem hessischen Tiegel bei nicht zu hoher Temperatur zusammen, gießt die Schmelze auf ein Eisenblech aus, zerschlägt sie in grobe Stücke und übergießt sie in einer Retorte mit Rückflußkühler portionsweise mit 200 ccm 100prozentiger Schwefelsäure (Monohydrat, S. 248). Wenn die anfänglich heftige Reaktion sich mäßigt, erwärmt man, bis keine braune Tropfen mehr übergehen, rektifiziert das Destillat aus einem Fraktionskölbchen und bewahrt es in einem zugeschmolzenen Glasgefäße auf.

Das Chromylchlorid bildet eine blutrote, an der Luft rauchende Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1,96 bei  $0^\circ$  und dem Siedepunkte  $117^\circ$ , die durch Wasser unter Zersetzung rasch gelöst wird und mit leicht entzündlichen Körpern (Schwefel, Phosphor, Alkohol) unter Entflammung detonirt. Ein Flammenexperiment, welches sich mit Chromylchlorid anstellen läßt, haben wir auf Seite 456 kennen gelernt; in der Hitze der Flamme zersetzt sich das Chromylchlorid in Chromoxyd, Sauerstoff und Chlor, welches letztere mit den Flammengasen Salzsäure bildet.

Chlor-  
chromsäure.

Das Analogon der Chlorsulfonsäure (Seite 295)  $\text{Cl-SO}_3\text{-OH}$ , die Chlorchromsäure  $\text{Cl-CrO}_3\text{-OH}$  (Chromsäurechlorhydrin) ist zwar in freiem Zustande nicht bekannt, wohl aber in Form ihres Kaliumsalzes. Man erhält dieses chlorchromsaure Kalium  $\text{Cl-CrO}_3\text{-OK}$  durch Kochen einer Auflösung von dichromsaurem Kalium mit starker Salzsäure. Es stellt große, dunkel orangerote, zerfließliche Prismen dar.

Chrom-  
fluorid.

Das Chromfluorid  $\text{CrF}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$  und seine Doppelsalze haben ein technisches Interesse, weil diese Salze in wässriger Lösung leicht unter Abscheidung von Chromhydroxyd dissociiren (Beizenfärberei).

Chrom-  
phosphid,  
carbid,  
-silicid.  
Chrom-  
acetat.

Chromphosphid  $\text{CrP}$ , Chromcarbid und Chromsilicid  $\text{SiCr}_2$  gleichen den entsprechenden Eisenverbindungen. Karbonate des Chroms sind wenig beständig, wohl aber das Acetat des zweiwertigen Chroms,  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cr}$ , welches für die Darstellung der zur Sauerstoffabsorption dienenden Chromchlorürlösung (siehe oben) von Wichtigkeit ist.

Darstellung  
des Chromo-  
acetats.

Der beim Entwickeln von Chlorgas (S. 274) aus 100 g Kaliumdichromat mit 500 g rauchender Salzsäure hinterbleibende Rückstand wird auf dem



Gasofen auf ein ganz kleines Volumen eingedampft, das syrupförmige Chromchlorid von dem ausgeschiedenen Chlorkalium in einen Kolben mit 300 g Zinkgranalien abgegossen und mit 400 ccm rauchender Salzsäure nachgespült. Man verschließt den Kolben, in welchem eine äußerst stürmische Wasserstoffentwicklung vor sich gehen muß, mit einem spritzflaschenähnlich armierten, doppelt durchbohrten Kautschukstopfen. Sobald die Flüssigkeit eine an Kupfervitriollösungen erinnernde, rein hellblaue Farbe angenommen hat, schließt man das dem Gase freien Austritt gewährende Glasrohr, so daß der sich kräftig weiter entwickelnde Wasserstoff die Flüssigkeit durch das zweite, bis zum Boden reichende Rohr aus dem Kolben herausdrückt<sup>1)</sup>. Sie läuft zur Filtration durch ein Kugelhöhrchen mit Asbest und tritt dann direkt, ohne mit Luft in Berührung zu kommen, in eine Lösung von 500 g krystallisiertem Natriumacetat in 2 Liter Wasser. Der rote Niederschlag wird mehrmals mit Wasser, durch welches Kohlensäure geleitet wurde, unter Dekantieren ausgewaschen und als Paste aufbewahrt.

Ganz andere Eigenschaften als das rote unlösliche Chromacetat hat das in der Färberei verwendete Chromiacetat ( $\text{CH}_3\text{COO}$ )<sub>3</sub>Cr, welches in Form einer schwarzgrünen Lösung in den Handel kommt, die beim Erhitzen sich unter Abscheidung von Chromhydroxyd zersetzt.

Chromiacetat.

Außer den namentlich für die Stahlfabrikation wichtigen strengflüssigen Chromlegierungen finden eine Reihe von Salzen des dreiwertigen und des sechswertigen Chroms technische Verwendung. Die große Oxydationskraft der Chromsäure wird nicht nur im Laboratorium, sondern auch in der organischen Industrie vielfach benutzt, namentlich zur Darstellung von Chinonen (Anthrachinon, Phenanthrenchinon). Das Chromhydroxyd endlich ist in neuerer Zeit das wichtigste Fixirmittel für Beizenfarbstoffe geworden, seit man gefunden hat, daß die Chromlacke (so nennt man die unlöslichen Chromverbindungen der Beizenfarbstoffe) nicht nur in der Nuance, sondern namentlich auch in den Echtheitseigenschaften die Thonerdelacke meist erheblich übertreffen. Zur Erzeugung des Chromhydroxydniederschlags auf der Textilfaser dienen nicht nur die leicht zersetzlichen Salze des dreiwertigen Chroms (Chromfluorid, Chromiacetat), sondern auch chromsaure Salze, welche unter dem Einflusse reduzierender Stoffe in Chromhydroxyd übergehen. Eine Reihe von schön gefärbten Chromverbindungen sind bereits an und für sich Farbstoffe.

Anwendungen der Chromverbindungen.

Bei der vielseitigen Verwendung der Chromverbindungen muß betont werden, daß die löslichen Chromverbindungen, namentlich die Chromate, sehr giftig sind. Die tödliche Dosis von Chromsäure oder Kaliumchromat liegt zwar erst bei 3 bis 10 g, aber die Erscheinungen der bei andauernder Aufnahme kleiner Chrommengen auftretenden chronischen Vergiftung sind ebenfalls sehr ernste. Es entstehen hartnäckige Geschwüre, die den luetischen ähneln, und namentlich findet häufig Durchbohrung der Nasenscheidewand durch Zerstörung des Knorpels statt (bei Färbern, Arbeitern in Chromfabriken, aber auch bei Schneiderinnen, die mit Chromaten imprägnirte Stoffe verarbeiten). Die therapeutische Verwendung der Chromsäure als Ätzmittel sollte daher nur mit großer Vorsicht geschehen.

Physiologische Wirkung.

Das Chrom wurde von Vauquelin 1797 in dem bereits 1762 von Lehmann in Sibirien aufgefundenen krystallisierten Rotbleierz (S. 651)

Geschichtliches.

<sup>1)</sup> Sollte die Wasserstoffentwicklung dazu nicht mehr kräftig genug sein, so kann man die Chromchlorürlösung durch Kohlendioxydgas hinüberdrücken.

entdeckt. Der Name Chrom stammt vom griechischen *χρῶμα* (*chroma*, die Farbe), weil die Verbindungen des neuen Grundstoffes sich alle als intensiv und sehr verschiedenartig gefärbt erwiesen.

## Molybdän, Mo.

*Synonyma:* *Molybdenum* (engl.); *Молибденъ* (*molibden*, russ.).

Atomgewicht Mo = 95,26. Spezifisches Gewicht 9,01. Drei- bis sechswertig, auch achtwertig.

Vor-  
kommen.

Das Molybdän findet sich in der Natur vorzugsweise an Schwefel gebunden als Molybdänglanz, ein dem äußeren Ansehen nach dem Graphit ähnliches und früher damit verwechseltes Mineral; außerdem kommt es als Gelbbleierz  $\text{PbMoO}_4$  vor.

Darstellung.

Man erhält das Metall durch Reduktion des Chlorids im Wasserstoffstrome in hoher Hitze oder im elektrischen Ofen durch Reduktion von Molybdändioxyd mit 10 Prozent Kohle (Moissan). Nach Stavenhagen giebt das für Wolfram empfehlenswerte Reduktionsverfahren mit Aluminium beim Molybdän wegen der Flüchtigkeit des Molybdäntrioxyds weniger günstige Ausbeuten.

Eigen-  
schaften.

Das Molybdän ist ein stark glänzendes, sprödes Metall von weißem Bruch. Es ist im höchsten Grade strengflüssig, läuft an der Luft allmählich an, fängt aber erst bei  $600^\circ$  an sich zu oxydiren und verbrennt im Sauerstoffstrome bei 300 bis  $600^\circ$ ; eine geschmolzene Mischung von chlorsaurem und salpetersaurem Natrium oxydirt es heftig. In Flusssäure und Salpetersäure, sowie in kochender Schwefelsäure löst sich Molybdän auf.

Geschicht-  
liches.

Das Molybdän wurde bereits 1778 von Scheele in der Molybdänsäure als eigentümliches Metall erkannt. Das Metall selbst wurde 1782 von Hjelm isolirt. Klaproth wies 1797 das Molybdän im Gelbbleierze nach und zeigte, daß es molybdänsaures Bleioxyd sei. Seinen Namen hat das Molybdän von *μόλυβδος* (*molybdos*, Blei), wie man im Altertume zunächst wirklich bleihaltige, dann auch bleiähnliche, graphitartige Substanzen nannte.

Molybdän-  
trioxyd.

Molybdän verbindet sich mit Sauerstoff zu Molybdänsesquioxyd  $\text{Mo}_2\text{O}_3$ , Molybdänoxyd  $\text{MoO}_2$  und Molybdäntrioxyd  $\text{MoO}_3$ .

Molybdäntrioxyd (Molybdänsäureanhydrid)  $\text{MoO}_3$  stellt ein weißes, krystallinisches, stark glänzendes Pulver dar, welches in der Glühhitze zu einer rotgelben Flüssigkeit schmilzt und sich in offenen Gefäßen als weißer Rauch verflüchtigt. In Wasser ist es kaum löslich; auch in Säuren löst es sich, einmal geglüht, wenig auf; nicht geglüht, ist es aber in Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure leicht löslich. So wie es im starren Zustande durch Wasserstoff in hoher Temperatur zu Metall reduziert wird, so wird es auch in seinen Auflösungen durch reduzierende Agentien leicht in sauerstoffärmere Oxyde übergeführt. Mit Zink und Salzsäure versetzt, färbt es sich blau, indem es sich dabei in molybdänsaures Molybdänoxyd verwandelt; zuletzt fällt schwarzes Molybdänoxydul nieder.

Man stellt Molybdänsäureanhydrid durch Rösten des Molybdänglanzes oder Behandeln desselben mit Salpetersäure und Eindampfen

der Lösung, oder durch Erhitzen von molybdänsaurem Ammonium dar, wobei Ammoniak entweicht und Molybdäntrioxyd in Gestalt weißer Blättchen zurückbleibt.

Schmilzt man Molybdäntrioxyd mit den Hydroxyden oder Carbonaten der Alkalien, so bilden sich Salze entweder der normalen Molybdänsäure  $H_2MoO_4$  oder von Polysäuren, die den Polykieselsäuren, -borsäuren etc. entsprechen. Aus den Salzen der normalen Säuren fällt Salzsäure die Molybdänsäure als einen weißen krystallinischen Niederschlag, der in überschüssiger Salzsäure leicht löslich ist. Setzt man zu dieser Lösung Zink, so färbt sie sich infolge der Bildung sauerstoffärmerer Oxyde blau, dann grün. Lösliche Molybdänsäure erhält man durch Dialyse einer mit Salzsäure versetzten Lösung von molybdänsaurem Natrium. Diese Lösung ist aber sehr unbeständig und färbt sich schon durch Einwirkung des Lichtes blau.

Molybdän-säure.

Lösliche Molybdän-säure.

Molybdänsaure Salze leiten sich entweder von der normalen Säure ab, oder von Polysäuren:  $H_2Mo_3O_7$ ,  $H_2Mo_3O_{10}$ ,  $H_6Mo_7O_{24}$  etc. Sie sind farblos oder gelb, meist krystallisierbar und in Wasser unlöslich. Nur die Alkalisalze lösen sich in Wasser leicht auf.

Molybdän-saure Salze.

Molybdänsaures Ammonium ist in verschiedenen Sättigungsverhältnissen dargestellt. Das normale Salz  $(NH_4)_2MoO_4$  erhält man durch Auflösen von Molybdänsäure in überschüssigem, konzentriertem Ammoniak und Fällen der in einem verschleißbaren Glase enthaltenen Auflösung mit Weingeist. Es stellt rechtwinklige vierseitige Prismen dar.

Molybdän-saures Ammonium.

Phosphormolybdänsäure. Setzt man zur Auflösung des molybdänsauren Ammoniums etwas Salpetersäure, so bildet sich ein Niederschlag von Molybdänsäure, der von mehr Salpetersäure zu einer farblosen Flüssigkeit gelöst wird. Bringt man nun eine Phosphorsäure oder ein phosphorsaures Salz enthaltende Lösung hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit gelb und scheidet beim Erwärmen einen schön gelben Niederschlag ab, der das Ammoniumsalz der Phosphormolybdänsäure  $PO_4(NH_4)_3 + 12Mo_3O + 6H_2O$  enthält. Wird dieses Salz in Königswasser gelöst, damit gekocht und die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen, so krystallisirt die freie Phosphormolybdänsäure  $H_3PO_4 + 10MoO_3 + 12H_2O$  in gelben, monoklinen Prismen. Auf der Bildung des phosphormolybdänsauren Ammoniums beruht eine sehr empfindliche Reaktion zum Nachweise der Phosphorsäure und eine Methode zur Trennung dieser Säure. So wie die Phosphorwolframsäure fällt auch die Phosphormolybdänsäure die organischen Basen aus ihren Auflösungen. Man kann sich daher dieses Verhaltens auch zur Trennung der Alkaloide bedienen.

Phosphor-molybdän-säure.

Das Molybdän zeichnet sich in seinen Verbindungen durch einen sehr starken Wechsel der Valenz aus. So bildet es drei verschiedene Schwefelverbindungen: das Molybdändisulfid  $MoS_2$ , welches als Molybdänglanz oder Wasserblei in der Natur vorkommt und aus rötlichgrauen, hexagonalen Krystallen vom specifischen Gewicht 4,6 bis 4,9 besteht; ferner das Molybdäntrisulfid  $MoS_3$ , welches aus den Salzlösungen durch Schwefelwasserstoff und Hinzugeben von Salzsäure als brauner Niederschlag fällbar ist, und das Molybdäntetrasulfid  $MoS_4$ , welches wie Molybdäntrisulfid als Sulfosäureanhydrid fungirt, indem sie mit Alkalisulfiden Sulfosalze bilden.

Schwefelverbindungen.

Noch mannigfaltiger ist die Zusammensetzung der Halogenverbindungen, welche durch Einwirkung der Halogene auf Molybdänpulver entstehen; Fluor wirkt schon in der Kälte ein, Chlor und Brom bei Rotglut,

Halogenverbindungen.

Jod gar nicht; näher bekannt sind von diesen Verbindungen die vier Chlorverbindungen.

Molybdänchlorür  $\text{Mo}_2\text{Cl}_4$  wird beim Glühen des Trichlorids im Kohlendioxydstrome erhalten, welches dabei in das schwer flüchtige, luftbeständige, blaßgelbe Chlorür und in das flüchtige, in braunen Kryställchen sublimirende Molybdäntetrachlorid  $\text{MoCl}_4$  gespalten wird. Erwärmt man eine alkalische Lösung des Chlorürs, so erhält man einen schwarzen Niederschlag, der aber nicht einem Monoxyd, sondern dem Sesquioxyd entspricht und die Zusammensetzung  $\text{Mo}(\text{OH})_3$  besitzt (Muthmann und Nagel).

Molybdäntrichlorid  $\text{MoCl}_3$ , durch Reduktion des Pentachlorids im Wasserstoffstrome bei  $250^\circ$  als eine dem roten Phosphor ähnliche Masse erhalten, ist luftbeständig und spaltet sich in der Wärme in Dichlorid und Tetrachlorid.

Molybdänpentachlorid  $\text{MoCl}_5$  wird durch direkte Einwirkung von Chlor auf Molybdänpulver bei anhaltendem Erhitzen erhalten; es ist eine strahlig-krystallinische, schwarze Substanz, welche bei  $194^\circ$  schmilzt und bei  $268^\circ$  siedet; die roten Dämpfe haben die normale Dichte für  $\text{MoCl}_5$ . Weiterhin kennt man zwei Oxychloride:  $\text{MoOCl}_4$  und  $\text{MoCl}_2\text{O}_2$ , grüne, sehr leicht flüchtige Krystalle; in den Oxychloriden tritt die Sechswertigkeit des Molybdäns zu Tage.

Molybdäncarbid  $\text{Mo}_2\text{C}$  wird, ähnlich wie Chrom- und Wolframcarbid, von Wasser bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen und bildet außerordentlich harte, metallglänzende Krystalle.

## Wolfram, W.

*Synonyma: Scheel; Tungstène (franz.); Tungsten (engl.); Вольфрамъ (wolfram, russ.).*

Atomgewicht W = 183,00. Specifisches Gewicht 19,13.

Vorkommen, Darstellung, Eigenschaften.

Das Wolfram findet sich in der Natur nur sparsam und nie gediegen, sondern in der Gestalt von wolframsauren Salzen. Man gewinnt es durch Reduktion von Wolframtrioxyd mittels Aluminium, Kohle oder Wasserstoff in sehr hoher Hitze. Es ist ein schweres, stahlgraues, stark glänzendes, hartes, sprödes, höchst strengflüssiges Metall, welches an der Luft sich nicht verändert, aber als Pulver beim Erhitzen an der Luft zu Wolframsäureanhydrid verbrennt; auch von Salpetersäure wird es zu Wolframsäure oxydirt.

Bei der Darstellung von Wolframmetall mittels Aluminiumgrieß (S. 562) aus Wolframtrioxyd erhöht man, um ein aluminiumfreies Metall zu erhalten, die Reaktionstemperatur dadurch, daß man ein mit  $\frac{1}{8}$  seines Volumens flüssiger Luft angerührtes Gemenge der Ingredientien zur Entzündung bringt; man erhält so einen gut durchgeschmolzenen Regulus (Stavenhagen). Bei Unterlassung dieses Kunstgriffes erhält man nur Legirungen von Wolfram mit  $2\frac{1}{2}$  bis 25 Prozent Aluminium. Ein Zusatz von 2 bis 5 Prozent Wolfram erhöht die Härte des Stahles sehr beträchtlich, ohne seine Zähigkeit zu vermindern.

Wolframdioxyd.

Wolframsäureanhydrid.

Wolframdioxyd  $\text{WO}_2$  ist ein braunes Pulver, unlöslich in Säuren mit Ausnahme des Königswassers, und geht beim Erhitzen leicht in Wolframtrioxyd (Wolframsäureanhydrid)  $\text{WO}_3$  über. Dieses

stellt ein schön gelbes Pulver dar, welches beim jedesmaligen Erhitzen sich dunkler färbt und in Wasser und Säuren unlöslich ist, dagegen sich in Alkalien zu wolframsauren Salzen auflöst. Aus diesen Lösungen fallen Säuren Wolframsäure  $WO(OH)_4$  in Gestalt eines weissen Niederschlages; beim Trocknen über Schwefelsäure verliert derselbe 1 Molekül Wasser und hat dann die Zusammensetzung  $WO_2(OH)_2$ . Über  $100^\circ$  erhitzt geht er in eine Diwolframsäure  $H_2W_2O_7$  über, die der Pyroschwefelsäure analog ist.

Wolfram-  
säure.

Eine lösliche Wolframsäure erhält man durch Dialyse einer fünfprozentigen Lösung von wolframsaurem Natrium und Salzsäure. Auf dem Dialysator bleibt Wolframsäure gelöst und läßt sich weder durch Wasser, noch durch Säuren zur Ausscheidung bringen. Eingedampft stellt sie eine glasartige Masse dar.

Lösliche  
Wolfram-  
säure.

Die wolframsauren Salze leiten sich entweder von der normalen Wolframsäure, oder aber von sogenannten Polysäuren: den Polykieselsäuren entsprechend, und aus mehreren Molekülen der normalen Säure, unter Wasseraustritt entstanden (Anhydrosäuren), ab. Von den wolframsauren Salzen findet sich natürlich wolframsaures Calcium als Scheelit, der auch künstlich dargestellt werden kann, und das wolframsaure Eisenoxydul-Mangan-oxydul als Wolfram. Letzteres Mineral ist das häufigste Wolframerz und kann ebenfalls auf künstlichem Wege in den Krystallformen des natürlichen erhalten werden. Normales wolframsaures Natrium  $Na_2WO_4 + 2H_2O$  bildet farblose, in Wasser leicht lösliche Krystalle, und metawolframsaures Natrium  $Na_2W_4O_{13} + 10H_2O$ , ebenfalls sehr leicht lösliche, oktaedrische Krystalle.

Wolfram-  
saure Salze.

Den beiden Oxyden entsprechen die beiden Sulfide  $WS_2$ , Wolframdisulfid und  $WS_3$ , Wolframtrisulfid; letzteres ist aus Lösungen des Trioxyds in Alkalisulfiden durch Salzsäure als brauner Niederschlag fällbar, der sich wie ein Sulfosäureanhydrid verhält (vergl. Schwefelmolybdän).!

Schwefel-  
wolfram.

Wolframhexachlorid  $WCl_6$  wird durch Glühen von metallischem Wolfram, oder von dem Minerale Wolfram und Kohle im Chlorgasstrom erhalten. Es ist eine dunkelviolette, bei  $275^\circ$  schmelzende und bei  $347^\circ$  siedende Masse, welche sich mit Wasser in Salzsäure und Wolframsäure umsetzt. Im Wasserstoffstrom geblüht, verliert es Chlor und liefert die niederen Chloride  $WCl_3$  und  $WCl_4$ , mit Bromwasserstoff bei  $300^\circ$  das Pentabromid  $WBr_5$ , mit wässriger Jodwasserstoffsäure bei  $110^\circ$  das Tetrajodid  $WJ_4$  (Defacqz). Auch Oxychloride  $WO_2Cl_2$  und  $WOCl_4$  sind dargestellt.

Wolfram-  
chlorid.

Mit Phosphorsäure und auch mit Kieselsäure verbinden sich die wolframsauren Salze, ganz ähnlich wie die molybdänsauren Salze, sehr leicht zu schön krystallisierenden Verbindungen von sehr complexer und unbekannter Konstitution. Das Wolframcarbid  $W_2C$  besteht aus deutlichen Krystallen von metallischem Aussehen und wird, wie Molybdäncarbid, von Wasser bei gewöhnlicher Temperatur nicht zersetzt.

Wolfram  
mit Phos-  
phor, Koh-  
lenstoff, Si-  
licium.

Wolframstahl (Specialstahl) wird vielfach zu Messern und Werkzeugen verarbeitet, bei denen es auf außerordentliche Härte ankommt (Schärfen von Stahlmessern). Das reine Wolfram, welches allein von den Hütten im Harz in genügender Menge geliefert werden könnte, ist wegen seines ungemein hohen specifischen Gewichtes, welches demjenigen des Goldes gleichkommt, als Material für kleinkalibrige Projektile in Aussicht genommen worden. Wolfram ist freilich nicht geschmeidig

Anwendun-  
gen

wie das Blei, aber soweit die Geschosse mit einem Stahlmantel umgeben werden, kann ja auch ein sprödes Material als Füllung verwendet werden. Die leicht löslichen Natriumwolframate finden als Flammenschutzmittel bei Ball- und Ballettkleidern Verwendung, indem man sie der Stärke zusetzt, mit der man solche Kleider behandelt. Endlich sind die metallisch glänzenden Wolframbronzen zu erwähnen, welche wegen ihres schönen Aussehens zum Bronzieren benutzt werden; von technischer Bedeutung sind nur die Natriumwolframbronzen, schön krystallisirte, aber komplizirt zusammengesetzte gelbe, rote oder blaue Verbindungen, welche der allgemeinen Formel  $\text{Na}_x(\text{WO}_3)_y$  entsprechen und durch Reduktion der Natriumwolframate auf pyrochemischem Wege (z. B. Glühen im Wasserstoffstrom) erhalten werden.

Geschichtliches.

Die Wolframsäure wurde von Scheele 1781 als eine eigentümliche Verbindung erkannt, das Metall selbst aber erst einige Jahre später von den Gebrüdern d'Elhujar isolirt.

## Uran, U.

Atomgewicht  $\text{U} = 237,77$ . Specifisches Gewicht 18,7. Vier-, sechs- und achtwertig.

Vorkommen.

Das Uran ist ein ziemlich seltenes Element, welches am häufigsten als Uranin (Pechblende), seltener als Bröggerit, Cleveit, Nivenit, sowie in zahlreichen hydratischen Zersetzungsprodukten der genannten Mineralien vorkommt, auch als Phosphat (Uranit). Zur Darstellung reduziert man Uranchlorür mit Natrium unter Zusatz von Chlornatrium in einem verschraubbaren Eisencylinder; bequemer Uranoxyd mit Aluminium und wenig flüssiger Luft im offenen Tiegel (vergl. S. 632).

Eigenschaften.

Das Uran ist ein sehr schweres, sehr hartes, aber schmiedbares Metall von der Farbe und dem Glanze des Nickels oder Eisens; es läuft an der Luft gelblich an. Im fein verteilten Zustande stellt es ein schwarzes Pulver dar. In der Weißglut schmilzt es, an der Luft zum Glühen erhitzt, verbrennt es mit großem Glanze zu Oxyd. In seinen chemischen Beziehungen ist das Uran außerordentlich merkwürdig durch den Umstand, daß es von allen Elementen dasjenige mit dem höchsten Atomgewicht ist und eine ganz außerordentlich schwankende Wertigkeit zeigt. Von seinen sehr zahlreichen Verbindungen können wir hier nur wenige anführen.

Uranoxydul.

Das Uranoxydul  $\text{UO}_2$  ist ein eisengraues oder auch wohl rotbraunes krystallinisches Pulver, welches beim Erhitzen an der Luft in ein höheres Uranoxyd  $\text{U}_3\text{O}_8 = \text{UO}_2 + 2\text{UO}_3$  übergeht und sich mit Säuren zu den Uransalzen verbindet. Man erhält sie durch Auflösen des Urans oder des Uranoxyduls in den betreffenden Säuren. Die Uransalze sind grün oder grünweiß gefärbt, ihre Auflösungen sind grün und verwandeln sich an der Luft in Uranylsalze. Alkalien fällen daraus braunes Uranhydroxydul  $\text{U}(\text{OH})_4$ , Schwefelammonium erzeugt einen schwarzen Niederschlag von Schwefeluran.



Uranoxyduloxyd  $U_3O_8$  ist die in der Natur noch am häufigsten vorkommende Uranverbindung: sie bildet das unter dem Namen Uranpecherz oder Pechblende bekannte Mineral; derbe, graulich- bis pechschwarze Massen von metallähnlichem Glanze. Die Uranminerale enthalten aber außer Uran und Sauerstoff sehr häufig noch eine große Zahl anderer, zum Teil sehr seltener Grundstoffe, z. B. Edelerden (Thor) und von gasförmigen Grundstoffen Stickstoff und Helium in unbekannter Bindungsform.

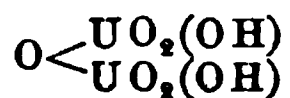
Uranoxyduloxyd.

Uranoxyd  $UO_3$ , durch Erhitzen des salpetersauren Salzes erhalten, ist ein gelbes Pulver und verwandelt sich in höherer Temperatur unter Austritt von Sauerstoff in Oxyduloxyd. Erwärmt man das Uranoxyd mit Salpetersäure, so geht es in Uransäure  $UO_2(OH)_2$ , ein ebenfalls gelbes amorphes Pulver, über.

Uranoxyd.

Uranoxyd und Uranhydroxyd, in welchen Verbindungen das Uran sechswertig auftritt, haben basischen Charakter gegenüber starken Säuren, sauren gegenüber starken Basen. In den Verbindungen mit Säuren spielt die Atomgruppe  $UO_2$  die Rolle eines zweiwertigen Metalles oder Radikals; sie wird als Uranyl bezeichnet. Fügt man zu den Lösungen der Uranylsalze Kali- oder Natronlauge, so erhält man gelbe Niederschläge von Uranaten. Diese leiten sich nicht von dem normalen Uranylhydroxyde, sondern von einem Anhydrohydroxyde:

Uranate.



ab.

Den Salzen der Überuransäure liegt nach Melikoff und Pissarewsky ein Urantetroxyd  $UO_4$  zu Grunde.

Überuransäure.

Uranylnitrat  $UO_2(NO_3)_2 + 6H_2O$  wird durch Auflösen des Oxyduls oder des Oxydes, am besten aber des Uranpecherzes in Salpetersäure erhalten. Es krystallisirt in großen, grüngelben, in Wasser und Alkohol löslichen Prismen.

Uranylnitrat.

Schwefelammonium scheidet aus Uranylsalzen zersetzliches, braunes, stark wasserhaltiges Uranylsulfid  $UO_2S$  ab. Uransulfat (schwefelsaures Uranoxydul)  $U(SO_4)_2 + 8H_2O$  stellt grüne Krystalle dar. Schwefelsaures Uranyl, Uranylsulfat  $UO_2SO_4 + 3H_2O$ , durch Zersetzung des salpetersauren Salzes mit Schwefelsäure dargestellt, krystallisirt in citronengelben Nadeln.

 Uranylsulfid.  
Uransulfat.

Uranchlorür  $UCl_4$  wird durch Erhitzen von Uran im Chlorgasstrom, von Uranoxydul im Chlorwasserstoffgas, oder endlich durch Glühen eines Gemenges von Uranoxydul oder Oxyd mit Kohle im Chlorgasstrom erhalten. Glänzende, dunkelgrüne, oktaedrische Krystalle, die in der Glühhitze sich verflüchtigen, zerfließlich sind und sich in Wasser unter Erhitzung auflösen. Die Lösung verhält sich wie ein Uranoxydulsalz, wird aber beim Kochen zersetzt. Nach dem Verdampfen der Lösung hinterbleibt Uranhydroxyd.

Uranchlorür

Mit Kohle im elektrischen Ofen erhitzt, bildet Uran ein Carbid  $U_2C_3$  vom specifischen Gewicht 11,28, dünne, durchscheinende Täfelchen,

Urancarbid.



die mit Wasser gasförmige, flüssige und feste Kohlenwasserstoffe bilden.

Anwendun-  
gen.

Das Urannitrat wird in der analytischen Chemie zur Titrierung der Phosphorsäure benutzt.

Uran-  
strahlen.

Natiumuranat  $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$  wird unter dem Namen Urangelb in den Handel gebracht, und wegen seiner Eigenschaft, Glasflüsse gelb mit grünem Reflexe zu färben, in der Glasfabrikation und Glasmalerei angewendet; das Uranoxydul färbt Glasflüsse schwarz und wird daher als schwarze Farbe in der Porzellanmalerei gebraucht. Neuerdings hat die Eigenschaft der Uransalze, im Dunkeln Strahlen auszusenden, welche undurchsichtige Stoffe durchdringen und auf die photographische Platte einwirken, die Aufmerksamkeit der Physiker in hohem Grade in Anspruch genommen.

Physiologi-  
sche Wir-  
kung.

Lösliche Uransalze sind giftig und erzeugen, namentlich wenn sie subkutan eingeführt werden, bereits in kleinen Dosen merkwürdigerweise die Erscheinungen der Zuckerkrankheit.

Geschicht-  
liches.

Uranverbindungen stellte zuerst Klaproth 1789 aus Pecherz und Uranglimmer dar; lange Zeit hielt man aber das eisengraue Uranoxydul (Uranyl) für einen Grundstoff. Erst Péligot gelang es, metallisches Uran zu erhalten, zuerst 1841 als grauschwarzes Pulver, dann 1856 in kompaktem Zustande als glänzendes, geschmolzenes Metall.

## Allgemeines über Erkennung und Scheidung der Metalle der Eisengruppe.

Das Eisen ist durch den eigentümlichen Farbenwechsel seiner durch Natronlauge fällbaren Hydroxyde ausgezeichnet (Eisenoxydulsalze fallen grün, Eisenoxydsalze rostbraun, ein Gemisch von beiden schwarz); sehr kleine Mengen von Eisen werden an der Blaufärbung mit Ferrocyankalium oder an der ätherlöslichen Rotfärbung mit Rhodankalium  $\text{KCNS}$  erkannt. Eisen wird aus einer mit Königswasser oxydirten Lösung durch überschüssiges Ammoniak, sowie durch viel Natriumacetat nach Art der Thonerde vollständig als Hydroxyd gefällt, während Nickel und Kobalt unter solchen Umständen zweiwertig bleiben und nach Art des Magnesiums bei Gegenwart von Ammoniaksalzen nicht fällbar sind. Auch die Unlöslichkeit des Schwefelkobalts und des Schwefelnickels in verdünnten Mineralsäuren gestattet ihre Scheidung vom Eisen; sie sind dann leicht an der Farbe ihrer Hydroxyde (Nickel apfelgrün, Kobalt rosa) zu erkennen, welche in ätzalkalischer Flüssigkeit mit Bromwasser sich schwärzen, indem beide Metalle dreiwertig werden. Die Scheidung des Kobalts vom Nickel beruht stets darauf, daß man ein unlösliches Salz des dreiwertigen Kobalts herstellt (das dreiwertige Nickel ist zur Salzbildung nicht fähig). An Stelle des Kaliumnitrits  $\text{O=N-OK}$  bedient man sich zu diesem Zwecke weit besser eines organischen Derivates der salpetrigen Säure  $\text{O=N-OH}$ , nämlich des Nitroso- $\beta$ -naphthols  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O=N-OH}$ ; dieses wirkt ganz analog der salpetrigen Säure auf Kobaltsalze zuerst oxydirend ein und verbindet sich dann mit dem so entstandenen dreiwertigen Kobalt zu dem Salze  $(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O=N-O})_3\text{Co}$ , einem purpurroten Farblack. Um diesen zu erhalten, versetzt man die schwach mineralsaure Lösung des Kobaltsalzes mit dem gleichen Volumen Eisessig und giebt in der Siedehitze eine Lösung von Nitroso- $\beta$ -naphthol in 50prozentiger Essigsäure hinzu; Kobalt fällt als sehr voluminöser Farblack aus, Nickel bleibt in Lösung. Das Mangan wird in der Alkalischmelze leicht an der Grünfärbung erkannt; sein Chlorür ist vor allen dreiwertigen Metallchloriden durch Beständigkeit beim Calciniren ausgezeichnet. Von dem Nickel und Kobalt

unterscheidet es sich charakteristisch durch die helle Farbe und die Säurelöslichkeit seines Sulfürs  $\text{MnS}$ , aber die Scheidung des Mangans vom Eisen ist eine der schwierigsten Aufgaben der analytischen Chemie. Sie gelingt noch am besten, wenn man die salzsaure, von allen Oxydationsmitteln durch Abdampfen befreite Lösung der Chloride ( $\text{MnCl}_2$  und  $\text{FeCl}_2$ ) siedend unter Luftabschluß bei Gegenwart von viel Salmiak in warmes konzentriertes Ammoniak eingießt und das abgeschiedene Eisenhydroxyd noch ein- oder zweimal derselben Operation unterwirft; dann findet sich alles Mangan in den Filtraten, aus denen es durch Abdampfen zur Trockne gewonnen wird. Eine empfindliche Reaktion auf Mangan ist die Bildung von Übermangansäure  $\text{HMnO}_4$  beim Kochen der stark salpetersauren Lösung mit Bleisuperoxyd. Während das Mangan aus alkalischen Lösungen durch Oxydationsmittel (Bromwasser) als Superoxyd abgeschieden wird, geht das Chrom unter solchen Bedingungen als gelbes Chromat in Lösung. So trennt man Chrom von Eisen durch Natronlauge und Bromwasser, fällt nach dem Abfiltriren des Eisenhydroxyds aus dem alkalischen Filtrat etwa vorhandene Thonerde durch Salmiak und scheidet das Chrom aus essigsaurer Lösung mit Chlorbaryum ab. Man bestimmt also die Chromsäure gerade so wie die Schwefelsäure in Form ihres Baryumsalzes, und bringt sie auch als solches zur Wägung. Die seltenen Metalle Molybdän und Wolfram sind dadurch ausgezeichnet, daß ihre Trioxyde in hydratischer Form sich wie Kieselsäure verhalten, d. h. sich aus wässriger Lösung nur durch Eindampfen zur staubigen Trockne und längeres Erhitzen abscheiden lassen, einmal abgeschieden aber in Wasser ganz unlöslich sind. Von der Kieselsäure unterscheiden sich solche Abscheidungen dieser seltenen Metalloxyde durch die unter dem Einflusse reduzierender Agentien auftretenden Farbenerscheinungen. Für die Abscheidung und Trennung des Urans von den meisten anderen Metallen zieht man aus der Zersetzlichkeit des Uranylsulfids  $\text{UO}_2\text{S}$  Nutzen, welches sich sowohl in Säuren als auch in Ammoniumkarbonat leicht auflöst. Auch die Fluorescenz der Uranylsalze und Urangläser kann zur Erkennung dieses Elementes analytisch von Nutzen sein.

## VI. Gruppe.

### Zinngruppe.

Zinn, Blei, Wismut, Silber, Kupfer.

#### Zinn, Sn.

*Synonyma: Κασσίτερος (kassiteros, griech.); Stannum (lat.); Diabolus metallorum (alchemistisch); Étain (franz.); Tin, pewter (engl.); Олово (olowo, russ.).*

Atomgewicht  $\text{Sn} = 118,10$ . Schmelzpunkt  $233^\circ$ . Spezifisches Gewicht 7,29 bei  $13^\circ$ . Zwei- und vierwertig.

Das Zinn gehört zu den selteneren, wertvolleren Metallen; in Sibirien, Guayana, Bolivia findet man es zusammen mit Gold in gediegenem Zustande (Körner). Es kommt ferner an Sauerstoff gebunden als Zinnstein, außerdem mit Schwefel als Zinnkies vor. Die wichtigsten Zinnbergwerke sind in Sachsen, Böhmen, England (Cornwallis) und Ostindien (Malakka- und Banka-Zinn). Vor-  
kommen.

Gewinnung.

Die hüttenmännische Gewinnung des Zinns ist ein Reduktionsprozess mittels Kohle. Der Zinnstein wird nach vorgängiger mechanischer Behandlung, Röstung und dergleichen mit Kohle und Zuschlägen geschmolzen, und das Zinn durch wiederholtes Umschmelzen gereinigt. Das in Barren käufliche Zinn ist aber keineswegs immer reines Metall; sicherer ist dies bei ganz dünnem Stanniol der Fall, da durch erhebliche Verunreinigungen die Eigenschaften des Zinns so sehr leiden, daß es sich nicht mehr zu dünner Zinnfolie ausschlagen läßt. Ein absolut chemisch reines, von jeder kleinsten Beimengung freies Zinn scheint aber nach den neuesten Erfahrungen auch keine günstigen metallurgischen Eigenschaften zu haben.

Eigenschaften.

Das Zinn ist ein Metall von silberweißer, etwas ins Bläuliche ziehender Farbe und von ausgezeichnetem Metallglanze. Es besitzt krystallinische Textur und kann auch in wohl ausgebildeten Krystallen des tetragonalen Systems erhalten werden. Von dieser krystallinischen Textur scheint es herzurühren, daß es beim Biegen ein knirschendes Geräusch: das Zinngeschrei, vernehmen läßt. Das Zinn ist ein weiches Metall, weicher als Gold, und ist in gewissem Sinne auch sehr dehnbar, man kann es zu dünnen Blättern: der sogenannten Zinnfolie oder Stanniol, ausschlagen. Namentlich bei  $100^{\circ}$  läßt es sich sehr gut hämmern; nur wird es bei  $200^{\circ}$  wieder spröde und pulverisierbar. Überhaupt ist es keineswegs besonders duktil; es läßt sich zwar zu Draht ausziehen, allein ein 2 mm dicker Zinndraht reißt schon bei einer Belastung von 24 kg. Zinn schmilzt bereits bei  $233^{\circ}$ , beginnt aber erst bei etwa  $1500^{\circ}$  sich zu verflüchtigen; beim Erkalten erstarrt das geschmolzene Metall stets in Krystallen vom spezifischen Gewicht 7,29 bei  $13^{\circ}$ ; elektrolytisch abgeschiedenes Zinn in Krystallen zeigt ein etwas niedrigeres spezifisches Gewicht (7,00). Außer in metallischer Form kann aber das Zinn auch als Metalloid in Form eines glanzlosen, grauen Pulvers vom spezifischen Gewicht 5,8 auftreten; das Molekulargewicht dieses grauen Zinns, welches beim Erwärmen wieder in gewöhnliches Zinn übergeht, ist ebenso unbekannt wie dasjenige des Graphits, Siliciums, Germaniums. Rechnet man das über  $200^{\circ}$  entstehende spröde Zinn als besondere Modifikation, so ist das Zinn also trimorph (Schaum).

Enantiotrope Formen des Zinns.

Die weiße, metallische Modifikation des Zinns ist oberhalb  $+20^{\circ}$ , die graue, metalloide unterhalb  $+20^{\circ}$  die beständigere (Cohen und Van Eijk); die Umwandlung wird durch Gegenwart von Zinnsalzlösung nach beiden Richtungen beschleunigt. Graues Zinn bildet sich aus gepulvertem Zinnmetall unter diesen Umständen bereits bei  $-15^{\circ}$  ziemlich schnell; bei  $-48^{\circ}$  ist das Temperaturoptimum für diese Umwandlung. In Gegenden mit starker Winterkälte sind daher die sonst so äußerst widerstandsfähigen Zinndächer nicht haltbar. Auch Orgelpfeifen und selbst große Blöcke von Bankazinn hat man unter solchen Verhältnissen unter starkem Aufblähen zu Pulver zerfallen sehen.

Chemische Eigenschaften.

In seiner Unveränderlichkeit gegenüber atmosphärischen Einflüssen und in seinem ganzen chemischen Verhalten nähert sich das

**Zinn den Edelmetallen.** Es verändert sich an der Luft und in Berührung mit Wasser nicht; wird es aber an der Luft längere Zeit geschmolzen, so oxydirt es sich an der Oberfläche, indem es sich mit einer grauen Haut (Zinnasche) bedeckt. In der Weißglut verbrennt es bei Zutritt der Luft mit weißer Flamme. Auch auf Kosten des Sauerstoffs des Wassers vermag es sich, aber erst in der Rotglut, zu oxydiren. Bei Gegenwart von Säuren zersetzt es das Wasser; es wird daher von verdünnter Schwefelsäure beim Kochen unter Wasserstoffentwicklung allmählich oxydirt. Chlorwasserstoffsäure löst es zu Zinnchlorür; Salpetersäure oxydirt es unter heftiger Einwirkung zu Zinnsäure, ohne letztere aufzulösen; von konzentrierter Schwefelsäure dagegen wird es unter Entwicklung von Schwefeldioxyd zu Stannosulfat gelöst. Von Alkalien wird es unter Wasserzersetzung aufgelöst.

Im Altertume kannte man ein weißes Metall, welches bei den Juden „Bedil“, griechisch *κασσίτερος* (*kassiteros*), lateinisch *stannum* und arabisch *kasdir* hieß, und ein unreines, bleihaltiges Zinn gewesen zu sein scheint. Man hielt aber damals das Blei (*Plumbum nigrum*) und das Zinn (*Plumbum candidum*) nicht genau aus einander; erst Geber kannte das Zinn gut. Die Alchymisten gaben dem Zinn das Zeichen des Jupiters und nannten es wegen seiner Fähigkeit, als Metalloid aufzutreten (spröde Legierungen), auch *Diabolus Metallorum*. Geschichtliches.

Die Weltproduktion an Zinn beträgt jährlich etwa 70 000 Tonnen; das meiste Zinn liefern die Inseln Banka und Biliton, dann folgen Australien, Cornwall, Bolivia, Sachsen und Österreich. Der Preis für 100 kg beträgt 285 Mark. Statistisches.

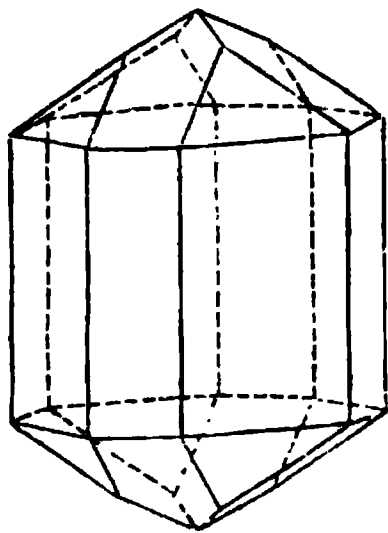
Das Zinn eignet sich wegen seiner Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einflüsse zu Gerätschaften für die feinere chemische Industrie [Zinnretorten, Zinnkühler, Zinnschlangen für die Darstellung absolut reinen Wassers (S. 128), aromatischer Wässer und ätherischer Öle], aber weniger für die Küche, da einige stickstoffhaltige organische Substanzen (Asparagin, Eiweiß) das Zinn in Lösung bringen und dann Vergiftungserscheinungen veranlassen können. Jedoch ist das Zinn in dieser Hinsicht weniger bedenklich als das sehr giftige Blei, und reines Zinn vom sanitären Standpunkte dem ordinären mit Blei legirten weit vorzuziehen. Eine sehr ausgedehnte Anwendung findet das Zinn als Schutzmittel gegen das Rosten des Eisens bei der Herstellung von Weißblech. Außerdem findet eine große Zahl von Zinnlegierungen technische Verwendung: Glockenmetall (80 Prozent Kupfer, 20 Prozent Zinn), Kanonenmetall (90 Prozent Kupfer, 10 Prozent Zinn), Medaillenbronze (95 Prozent Kupfer, 4 Prozent Zinn, 1 Prozent Zink). Mannheimer Gold ist eine Legierung von Kupfer, Zinn und Zink, ebenso die Statuenbronze. Britanniametall ist gewöhnlich eine Legierung von Kupfer (0 bis 3 Prozent Cu), Zinn (90 bis 92 Prozent Sn) und Antimon (8 bis 9 Prozent Sb). Das Schnelllot der Klempner besteht aus Zinn und Blei. Der Spiegelbelag ist Zinnamalgam, d. h. eine Legierung von Zinn und Quecksilber. Anwendung.  
  
Zinnlegierungen.

Zinnoxidul  $\text{SnO} = 133,98$ , durch Erwärmen von Zinnmonohydroxyd mit konzentrierter Kalilauge dargestellt, ist ein schwarzes, krystallinisches Pulver, welches bei mäßigem Erhitzen an der Luft wie Zunder zu Zinnoxid verbrennt. Dieses Zinnoxid (Zinndioxyd, Zinnsäureanhydrid)  $\text{SnO}_2 = 149,91$  kommt in der Natur als Zinnstein Zinnoxidul.  
  
Zinnoxid.

vor, das wichtigste der Zinnerze, welches fast reines Zinndioxyd darstellt. Dasselbe bildet teils wohl ausgebildete Krystalle des tetragonalen Systems von bräunlicher bis schwarzer Farbe (Figur 277), teils derbe, ebenso gefärbte Massen von körniger Textur.

Das durch Glühen von Zinn an der Luft dargestellte Zinndioxyd ist ein weißes, amorphes Pulver vom spezifischen Gewicht 6,71, welches

Fig. 277.



Zinnstein.

sich beim Glühen im Chlorwasserstoffstrome in kleine, quadratische Krystalle verwandelt, welche dem Rutil isomorph sind. In rhombischen, dem Brookit isomorphen Krystallen erhält man es, wenn die Dämpfe von Zinnchlorid gleichzeitig mit Wasserdampf durch eine glühende Röhre geleitet werden; durch sehr starkes Erhitzen mit Phosphorsalz erhält man endlich eine Krystallform, welche dem Anatas isomorph ist. Zinndioxyd ist also isotrimorph mit Titantrioxyd. Das Zinndioxyd ist unschmelzbar, verwandelt sich aber beim Schmelzen mit den

Hydroxyden der Alkalien in lösliche zinnsaure Salze. Glasflüsse macht Zinndioxyd weiß und undurchsichtig (Milchglas und Email).

Zinnhydroxydul  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  erhält man durch Fällung einer Zinnchlorürlösung mit kohlensaurem Natrium als weißen Niederschlag, der mit Säuren Zinnoxidulsalze liefert.

Zinnsäure.

Zinnhydroxyd (Zinnsäure)  $\text{Sn}(\text{OH})_4$  entsteht, wenn metallisches Zinn mit mäßig konzentrierter Salpetersäure behandelt wird, als weißes, in Salpetersäure vollkommen unlösliches Pulver, welches sich bei  $100^\circ$  und schon im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur unter Austritt von Wasser in Metazinnsäure  $\text{SnO}(\text{OH})_2$  verwandelt. Von konzentrierter Salzsäure wird die normale Zinnsäure in eine Verbindung verwandelt, welche in Wasser, nicht aber in Salzsäure löslich ist. Eine colloidale Zinnsäure entspricht in Darstellung und Verhalten ganz der löslichen Kieselsäure, gelatinirt aber noch viel leichter als diese. Die Lösungen der zinnsauren Alkalisalze (Stannate) reagiren alkalisch.

Metazinnsäure.

Zinnsaures Kalium.

Zinnsaures Kalium (Kaliumstannat)  $\text{K}_2\text{SnO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  wird durch Auflösen von Zinnhydroxyd in Kalilauge, sowie beim Zusammenschmelzen von Zinnoxid und Ätzkali und Verdampfen der wässrigen Lösung im luftleeren Raume in farblosen, monoklinen oder hexagonalen Krystallen erhalten.

Zinnsaures Natrium.

Zinnsaures Natrium (Natriumstannat, Präparirsalz, Grundirsalz)  $\text{Na}_2\text{SnO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  wird im Großen durch Schmelzen von Zinn mit Soda und Chilisalpeter dargestellt; beim Verdampfen der Lösung kommt das in heißem Wasser schwerer als in kaltem lösliche Salz heraus; in der Kälte läßt sich das Salz auch in langen Prismen mit 10 Molekülen Krystallwasser erhalten, welche an der Luft leicht verwittern.

Mit Salpetersäure bilden die Oxyde und Hydroxyde des Zinns keine Verbindungen. Das Zinnsulfür  $\text{SnS}$  erhält man als schwarzbraunen Niederschlag durch Fällung von Zinnchlorür durch Schwefelwasserstoff; durch Zusammenschmelzen von Zinn mit Schwefel als eine bleigraue, blätterig-krystallinische Masse vom specifischen Gewicht 4,97. Es ist an sich in Schwefelalkalien ebenso unlöslich, wie die meisten anderen Monometallsulfide; Alkalipolysulfide führen es aber in das lösliche Zinnsulfid über.

Zinnsulfid  $\text{SnS}_2$  entsteht als hellgelber Niederschlag durch Fällung einer sauren Zinnchlorid- oder Zinnsäurelösung mittels Schwefelwasserstoff. In glänzenden, goldgelben Krystallblättern erhält man diese Verbindung, indem man durch eine bis zur Rotglut erhitzte Röhre gleichzeitig den Dampf von Zinnchlorid und Schwefelwasserstoffgas streichen läßt. Im Großen fabrikmäßig durch Erhitzen eines Gemenges von Zinn, Schwefel und Salmiak dargestellt, führt es den Namen Musivgold.

Mit basischen Schwefelmetallen vereinigt sich das Zinnsulfid zu Sulfostannaten. Der Zinnkies, ein meist derb, zuweilen aber auch in tesseralen Krystallen vorkommendes Mineral von stahlgrauer bis messinggelber Farbe, ist ein solches Sulfostannat, nämlich eine Verbindung des Zinnsulfids mit Schwefelkupfer und Schwefeleisen. Natriumsulfostannat  $\text{Na}_2\text{SnS}_3$  krystallisirt mit 2 Molekülen Krystallwasser in farblosen Oktaedern.

Schwefelsaures Zinnoxidul  $\text{SnSO}_4$  entsteht beim Erwärmen von Zinn mit Schwefelsäure. Beim Verdunsten der Lösung scheidet es sich in kleinen körnigen Krystallen aus.

Durch Entwässern von käuflichem Zinnsalz und Destillation des geschmolzenen Rückstandes aus einer mit Lehm beschlagenen, schwer schmelzbaren Retorte erhält man Zinnchlorür  $\text{SnCl}_2$  als weißse, krystallinische Masse vom Schmelzpunkt  $250^\circ$  und dem Siedepunkt  $610^\circ$ , deren Dampfdichte mit der einfachen Formel  $\text{SnCl}_2$  übereinstimmt. Dasselbe Chlorür bildet sich beim Erhitzen von Zinn in trockenem Chlorwasserstoffgase.

Das Zinnchlorür löst sich in Wasser unter starker Wärmeentwicklung und bildet verschiedene Hydrate, von denen das Zinnsalz  $\text{SnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  am leichtesten krystallisirt. Man stellt das Zinnsalz durch Lösen von Zinn in warmer konzentrierter Salzsäure im Großen her; es bildet wasserhelle, monokline Säulen oder Tafeln, ist in Wasser sehr leicht (100 g kaltes Wasser lösen 270 g Zinnsalz), auch in Alkohol leicht löslich, und bildet mit anderen Chlormetallen zahlreiche Doppelsalze (siehe umstehende Tabelle).

Da das Zinnchlorür aus der Luft sehr leicht Sauerstoff aufnimmt, so muß man es in luftfreiem Wasser lösen; auch dann trübt sich die Lösung an der Luft sehr leicht, wird aber durch Zusatz einiger Tropfen Salzsäure beständiger. Sie ist ein sehr kräftiges Reduktionsmittel und entzieht vielen Oxyden ihren Sauerstoff ganz oder zum Teil, so z. B. werden Silber und Quecksilber aus ihren Salzen durch Zinnchlorürlösung reduziert. Noch stärker



*Spezifisches Gewicht von Zinnchlorürlösungen.*

Prozent $\text{Sn Cl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	Spezifisches Gewicht	Prozent $\text{Sn Cl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	Spezifisches Gewicht
10	1,068	50	1,445
20	1,144	60	1,582
30	1,230	70	1,745
40	1,330	75	1,840

Alkalische  
Zinn-  
chlorür-  
lösung.

wirkt eine alkalische Zinnchlorürlösung, welche man durch Eintragen wässriger Zinnchlorürlösungen in überschüssige Natronlauge erhält; der dabei

Fig. 278.

zunächst entstehende weisse Niederschlag von Zinnhydroxydul löst sich im Überschuss des Fällungsmittels beim Umschütteln sehr leicht auf. Die alkalische Zinnchlorürlösung vermag sogar Bleisalze und Wismutsalze zu metallischem Blei und Wismut zu reduzieren (S. 647 und 654).

Zinn-  
chlorid.

Zinnfolie, in Chlorgas gebracht, entzündet sich von selbst und verbrennt zu Zinntetrachlorid (Zinnchlorid)  $\text{Sn Cl}_4$ . Auch durch Destillation von Zinnfeile mit Quecksilberchlorid wird dieses flüssige Tetrachlorid erhalten:



Zur Darstellung des Zinnchlorids bedient man sich nach Lorenz des in Figur 278 abgebildeten Apparates. Das Rohr A von 6 cm Weite und 100 cm Höhe wird bis a mit trockenen Zinngranalien gefüllt, eine kleine Menge fertiges Zinnchlorid (bis b) zugegeben und nun mit konzentrierter Schwefelsäure getrocknetes Chlorgas eingeleitet. Wenn alles Zinn in Chlorid umgewandelt ist, rektifiziert man aus einem Fraktionskolben, der etwas Stanniol enthält.

Zinnchlorid ist eine farblose, sehr flüchtige, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit von 2,28 Volumgewicht, welche früher nach ihrem Entdecker *Spiritus fumans Libavii* genannt wurde. Das Zinnchlorid siedet bereits bei  $114^\circ$ , also trotz seines höheren Molekulargewichtes ganz erheblich niedriger als das Zinnchlorür und ist leicht löslich in organischen Flüssigkeiten (Terpentinöl, Schwefelkohlenstoff).

Zinnchlorid bildet eine sehr grosse Zahl von Verbindungen. Bei der Einwirkung von Wasser, welche unter starker Erhitzung und Kontraktion erfolgt, bildet sich eine ganze Reihe von Hydraten; mit Salzsäure erhält man die mit 6 Molekülen Wasser in bei  $28^\circ$  schmelzenden Blättern krystallisierende Zinnchloridchlorwasserstoffsäure

Darstellung von wasser-  
freiem Zinnchlorid



$\text{H}_2\text{SnCl}_6$ , deren Ammoniumsalz  $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$  unter dem Namen Pinksalz im Handel ist. Auch mit Stickstoffsäureoxyd, den Chloriden des Phosphors und des Schwefels, sowie mit Blausäure bildet das Zinntetrachlorid krystallisierte Verbindungen.

Mit Brom und Jod vereinigt sich das Zinn zu Verbindungen, die den Chlorverbindungen dieses Metalles analog sind; mit Fluor zu Zinnfluorid  $\text{SnF}_4$ , welches ähnlich dem Fluorsilicium Zinnfluormetalle liefert, welche den Kieselfluormetallen proportional zusammengesetzt, damit isomorph und von gleichem Krystallwassergehalte sind.

Zinnfluorstrontium  $\text{SrSnF}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$  krystallisiert in denselben Formen wie Kieselfluorstrontium  $\text{SrSiF}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Zinnfluorstrontium.

Man erhält die Zinnfluormetalle durch Behandlung der zinnsauren Salze mit Fluorwasserstoffsäure.

Die bedeutendste technische Verwendung findet das Zinnsalz  $\text{SnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  zu Reduktionszwecken, namentlich in der Farbendruckerei zum Ätzen, d. h. zur Erzeugung farbloser Muster auf farbigem Grunde durch Aufdruck eines den Farbstoff zerstörenden Reduktionsmittels. Aber auch in der organischen Präparatenkunde spielt das Zinnchlorür namentlich zur Reduktion von Nitroverbindungen und von Azoverbindungen eine wichtige Rolle. Die löslichen Verbindungen des vierwertigen Zinns (Zinnchlorid, Pinksalz, Präparir- oder Grundirsalz) dienen ebenfalls in der Färberei, aber zu einem ganz anderen Zwecke, nämlich zur Erzeugung eines Zinnhydroxydniederschlags, auf welchem sich dann die Beizenfarbstoffe (z. B. Alizarin) in Form schön gefärbter unlöslicher Zinnlacke fixieren. Das Musivgold findet Verwendung zum Bronzieren. Anwendungen der Zinnverbindungen.

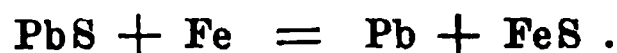
## Blei, Pb.

*Synonyma:* *Plumbum* (lat.); *Plomb* (franz.); *Lead* (engl.); *СВИНЕЦЪ* (swinez, russ.).

Atomgewicht  $\text{Pb} = 205,36$ . Schmelzpunkt  $326^\circ$ . Spezifisches Gewicht 11,4. Zwei- und vierwertig.

Das Blei ist ein sehr häufig vorkommendes Element, aber nur ausnahmsweise findet es sich hier und da, z. B. als Begleiter des Goldes, im gediegenen Zustande. Zur technischen Gewinnung des Bleies geht man meist vom Bleiglanz  $\text{PbS}$  aus, der in verschiedener Weise verarbeitet werden kann. Die hüttenmännischen Prozesse beruhen vornehmlich auf folgenden Reaktionen. Vorkommen.

1. Schwefelblei mit metallischem Eisen liefert metallisches Blei neben Schwefeleisen: Bleigewinnung.



2. Schwefelblei geht beim Erhitzen unter Luftzutritt (Rösten) in Bleioxyd (und Bleisulfat) über:



3. Bleioxyd (Bleiglätte) läßt sich sehr leicht durch Kohle, aber auch durch Zusammenschmelzen mit Bleiglanz in metallisches Blei verwandeln:



Der letztere Prozess ist ganz besonders interessant, weil er ein Beispiel für den verhältnismäßig seltenen Vorgang darbietet, daß sich durch Einwirkung zweier Verbindungen auf einander ein chemischer Grundstoff im freien Zustande bildet.

Treib-  
prozess.

Pattinson-  
prozess.

Parkes-  
prozess.

Rein-  
darstellung.

Physikali-  
sche Eigen-  
schaften.

Das Rohblei (Werkblei) ist sehr unrein. Arsen, Antimon, Zinn scheiden sich beim oxydierenden Schmelzen des Rohbleies rasch als Bleiarseniat, -antimoniat, -stannat ab. Der Bleiglanz ist aber auch nicht selten gold- und silberhaltig. Ist dies der Fall, so gehen diese Metalle in das reduzierte Blei über. Solches Blei wird zur Gold- und Silbergewinnung benutzt, indem man es auf eigens konstruierten Herden: sogenannten Treibherden, unter beständigem Luftzutritt schmilzt, wobei sich das Blei oxydirt und als Bleiglätte abfließt, während Gold und Silber unoxydirt zurückbleiben. Die so erhaltene Bleiglätte: Bleioxyd, wird mit Kohle reduziert und so auch auf diese Weise wieder Blei, sogenanntes Frischblei, erhalten. Sinkt der Gehalt des Rohbleies (Werkblei) an Edelmetallen unter einen bestimmten Prozentsatz (etwa 0,1 Prozent), so ist der Treibprozess nicht mehr lohnend; man reichert dann erst das Blei nach anderen Methoden an. Der interessante Prozess von Pattinson beruht auf dem Principe, daß aus verdünnten Lösungen beim langsamen Abkühlen unter den Schmelzpunkt des Lösungsmittels Krystalle des reinen Lösungsmittels erhalten werden können; man erhielt geschmolzenes Werkblei lange Zeit auf seinem Schmelzpunkt und schöpfte dabei mit siebartigen eisernen Löffeln die sich ausscheidenden Blei-krystalle heraus; man erhielt durch mehrmalige Wiederholung dieses Krystallisationsprozesses ein höher schmelzendes reines Blei (Weichblei), während sich in den Mutterlaugen die wertvollen Verunreinigungen (Antimon, Wismut, Silber, Gold) anreicherten. Dieses Pattinsoniren ist aber wieder aufgegeben worden, weil der von Karsten 1842 entdeckte, durch Parkes 1850 eingeführte Zinkprozess sich vorteilhafter erweist. Dieser beruht auf der Thatsache, daß sich Blei und Zink beim Zusammenschmelzen nicht legieren (das Blei nimmt nur 1,6 Prozent Zink, das Zink 1,2 Prozent Blei auf). Durch Ausziehen mit Zink gelingt es daher, die wertvollen Verunreinigungen dem geschmolzenen Blei zu entziehen; durch Einblasen von überhitztem Wasserdampf wird dann das in dem Blei gelöste Zink als Oxyd entfernt.

Im Kleinen erhält man reines Blei durch Reduktion von Bleikarbonat mit Cyankalium.

Zur Darstellung ganz reinen Bleies schmilzt man in einem unglasirten Porzellantiegel 20 g reines Cyankalium und trägt in kleinen Portionen allmählich 50 g getrocknetes kohlen-saures Blei in die geschmolzene Masse ein; unter stürmischer Gasentwicklung und Bildung von Kaliumcyanat sammelt sich das Blei am Boden des Tiegels an; nach beendeter Reaktion wird der ganze Tiegelinhalt auf eine Eisenplatte oder in einen Tiegel von Eisen ausgegossen. Die Ausbeute beträgt 34 g. Waren die angewandten Reagentien rein, so zeigt das Blei eine konvexe Oberfläche, wie Quecksilber; dies ist aber nicht der Fall, wenn ihm noch Oxyd oder Schwefelmetall beigemengt ist.

Das Blei ist ein auf frischen Schnittflächen bläulichweißes Metall von vollkommenem Metallglanze, an der Luft aber sehr bald blaugrau anlaufend, so weich, daß man es leicht mit dem Messer schneiden kann, auf Papier einen grauen Strich gebend und sehr dehnbar. Das Blei läßt sich zu sehr dünnen Blättern ausschlagen oder auswalzen; es läßt sich auch zu Draht ausziehen, allein seine Duktilität und

Festigkeit ist nicht proportional seiner Geschmeidigkeit; man kann aus Blei keine sehr feinen Drähte ziehen; ein 2 mm dicker Bleidraht reißt schon bei einer Belastung von 9 kg. Es schmilzt nach Riemsdijk schon bei 335° und verdampft erst in der Weißglühhitze. Es kann in Oktaedern krystallisirt erhalten werden.

Das Blei läuft an der Luft, indem es sich mit einer Oxydschicht überzieht, blaugrau an. Bei Luftzutritt geschmolzen, oxydirt es sich rasch und verwandelt sich in Bleiglätte.

Chemische  
Eigen-  
schaften.

Das Wasser zersetzt es weder bei gewöhnlicher noch bei höherer Temperatur, noch endlich bei Gegenwart von Säuren; allein es oxydirt sich an feuchter Luft und im Wasser bei Zutritt von kohlensäurehaltiger Luft zu Bleikarbonat, welches als Dikarbonat in Lösung gehen kann. Ein Wasser, welches freie Kohlensäure enthält, darf daher nicht durch Bleiröhren geleitet werden, ebenso wenig kohlensäurehaltige Getränke. Das gewöhnliche Trinkwasser enthält, wenn es kalkhaltigem Boden entstammt, keine freie Kohlensäure, sondern nur das auf Blei wirkungslose Calciumdikarbonat (S. 536), und kann daher ohne Bedenken durch Bleiröhren den Verbrauchsstellen zugeführt werden. Aber bleihaltige Syphonköpfe geben mitunter zu Vergiftungen Veranlassung.

Verhalten  
zu Luft und  
Wasser.

Von Salpetersäure wird das Blei unter Entwicklung roter Dämpfe sehr rasch zu salpetersaurem Blei aufgelöst; in Schwefelsäure ist es unlöslich, wird aber durch dieselbe in der Wärme in schwefelsaures Blei verwandelt; auch in Chlorwasserstoffsäure wird es nur schwierig zu Chlorblei gelöst. Organische Säuren bewirken die Oxydation des Bleies und lösen die Oxyde zum Teil auf; daher rührt der Bleigehalt von Speisen und anderen Substanzen, die in Bleigefäßen, in Bleilegirungen oder in Gefäßen mit schlechten Bleiglasuren aufbewahrt werden.

Verhalten  
gegen  
Säuren.

Auch in fetten und ätherischen Ölen ist das Blei ganz erheblich löslich, verharztes Terpentinöl nimmt z. B. in 14 Tagen gegen 2 Prozent Blei auf. Daher ist es wichtig, daß Weißblech für Konservebüchsen mit bleifreiem Zinn hergestellt wird.

Ein erheblicher Teil des gewonnenen Bleies wird zu Bleiverbindungen (Bleiweiß, Bleiacetat, Mennige, Bleisuperoxyd, Bleichromat) weiter verarbeitet; die Hauptmasse findet aber als Metall oder in Form von Legierungen Verwendung. Das Weichblei dient namentlich für Wasserleitungsröhren. Im Gegensatz zu dem reinen Blei sind antimonhaltige Bleisorten viel weniger weich (Hartblei); das Letternmetall, welches beim Buchdruck ganz besonders stark mechanisch beansprucht wird, ist eine Legierung von 60 Prozent Blei mit 25 Prozent Antimon und 15 Prozent Zinn; auch die zum Löten dienenden Legierungen (Lot, Schnelllot) bestehen meist aus Blei und Zinn. Flintenschrot ist ein Blei mit einem Gehalt von 0,2 bis 0,3 Prozent Arsen. Legierungen von 2 kg Cadmium, 1 kg Blei und 4 kg Zinn sind sehr leicht schmelzbar.

Verwen-  
dung.  
Legierungen.

Das Blei wird auch aus unlöslichen Verbindungen von dem Organismus leicht resorbirt und ist bei seiner vielfachen technischen und häuslichen Verwendung das schlimmste aller Industriegifte; etwa

Physiolo-  
gische Wir-  
kung.

12 Prozent aller Vergiftungen überhaupt sind Bleivergiftungen. Giebt schon das Blei selbst als Gebrauchsmetall häufig zu solchen Veranlassung, so zeigen seine löslichen Salze, denen ein süßlicher Geschmack eigen ist, die schädlichen Wirkungen in erhöhtem Maße. Die tödliche Dosis liegt auch hier sehr hoch, da die Wirkungen der Bleisalze langsam eintreten und erst sehr allmählich zum Tode führen (*Poudres de succession*). Die chronische Bleivergiftung tritt in der Form der Bleikolik auf (bei Bleilöttern, Wasserrohrarbeitern, Anstreichern, Schriftsetzern und vielen anderen). Die besten Gegenmittel sind Opium und Jodalkalien.

Stati-  
stisches.

Die Weltproduktion an Blei betrug 1891 . . . . .	480 000 Tonnen
Davon lieferten die Vereinigten Staaten . . . . .	186 400 „
„ „ Spanien . . . . .	163 800 „
„ „ Deutschland . . . . .	98 200 „

Durch die vermehrte Produktion in Amerika und Australien stieg die Gesamtzahl bis 1898 auf 777 000 t. Der Preis des Bleies unterlag in den letzten Jahren erheblichen Schwankungen und betrug im September 1900 etwa 37 Mark für 100 kg. Eine nicht unerhebliche Verwendung des Bleies, nämlich die für Bleikammern (S. 246), dürfte infolge der Umwälzungen auf dem Gebiete der Schwefelsäuredarstellung (S. 252) künftig in Wegfall kommen. Dagegen entwickelt sich von Jahr zu Jahr mächtiger die Industrie der Bleisammler (S. 652); dem Bedarf für elektrische Zwecke überhaupt (auch Bleikabel) ist es zuzuschreiben, daß der Bleikonsum Deutschlands sich in den letzten 10 Jahren verdoppelt hat. Die erste Bleikammer für Schwefelsäuredarstellung beschrieb Lampadius in seinem Grundriß der technischen Chemie vom Jahre 1815; die Bleilötung mit Wasserstoff (S. 112 und 123) wurde in Deutschland zuerst in Oker 1859 eingeführt.

Blei-  
suboxyd.

Bleioxyd.

Bleiglätte  
und  
Massicot.

Das Anlaufen des Bleies an der Luft scheint durch die Bildung von Bleisuboxyd  $\text{Pb}_2\text{O} = 426,60$  bedingt zu sein. Man erhält dieses Suboxyd als sammetschwarzes, beim Erwärmen an der Luft leicht zu Bleioxyd verglimmendes Pulver durch Erhitzen von Bleioxalat auf  $300^\circ$  unter Luftabschluß. Reines Bleioxyd  $\text{PbO} = 221,24$  erhält man durch gelindes Glühen des kohlensauren oder salpetersauren Bleies. Wegen seiner mannigfachen Anwendungen wird es fabrikmäßig bereitet und namentlich unter dem Namen Bleiglätte (Lithargyrum) und Massicot in den Handel gebracht. Erstere ist geschmolzenes, bei dem Frischprozeß erhaltenes Bleioxyd, welches gewöhnlich mit Kieselerde, Kupferoxyd und anderen Stoffen verunreinigt ist; letzteres aber ist gelbes Bleioxyd, welches durch gelindes Schmelzen von Blei an der Luft, oder durch Erhitzen des salpetersauren oder kohlensauren Salzes gewonnen wird. Reines Bleioxyd kommt in zwei Modifikationen vor und stellt ein bald citronen-, bald rötlichgelbes Pulver dar, welches sich bei jedesmaligem Erhitzen braunrot färbt, in der Rotglühhitze schmilzt, beim Erkalten krystallinisch erstarrt und sich in der Weißglühhitze, jedoch nicht so leicht wie Blei, verflüchtigt. In Wasser ist es unlöslich; in Salpetersäure und Essigsäure löst es sich dagegen leicht.

Bleisuperoxyd  $\text{PbO}_2 = 237,12$  findet sich als Schwerblei-  
 erz in rhomboedrischen Krystallen oder derb von eisenschwarzer Farbe. Bleisuper-  
oxyd.  
 In kompakten, braunschwarzen Massen gewinnt man es, indem man  
 durch eine Auflösung von salpetersaurem Blei den elektrischen Strom  
 leitet, wobei es sich an der Anode abscheidet. Es wird auch gebildet,  
 wenn man mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser durch eine Batterie  
 von zwei Elementen elektrolysiert und eine Bleiplatte als Anode benutzt  
 (vgl. S. 652). Durch Einleiten von Chlorgas in eine alkalische Blei-  
 hydroxydlösung, durch Zersetzen von bleisaurem Kalk  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$  mit  
 verdünnter Salpetersäure oder durch Behandeln von Mennige mit  
 Salpetersäure erhält man das Bleisuperoxyd als schweres, dunkelbraunes  
 Pulver, welches meist in Pastenform in den Handel kommt. Blei-  
 superoxyd ist ein sehr energisches Oxydationsmittel (vgl. S. 242); in  
 Salpetersäure ist es ganz unlöslich, geht aber beim Zutropfen von  
 Nitritlösung sehr leicht als Bleinitrat in Lösung:



Beim gelinden Erhitzen geht das Bleisuperoxyd in gelbes Bleioxyd  
 über. Schwefel, mit trockenem Bleisuperoxyd zusammengerieben, entzündet  
 sich und beim Überleiten von trockenem Schwefeldioxydgas über gelinde  
 erwärmtes feinpulveriges Bleisuperoxyd bildet sich unter Erglühen weißes  
 Bleisulfat. Noch energischer wirkt Schwefelwasserstoffgas auf Bleisuperoxyd  
 ein; selbst feuchtes Superoxyd kommt dadurch sofort ins Glühen und kann  
 daher als Zündmasse für Explosionskörper benutzt werden (Vanino und  
 Hauser).

Bleihydroxyd, Bleioxydhydrat  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  erhält man als Bleioxyd-  
hydrat.  
 weißen flockigen Niederschlag durch Fällen eines Bleisalzes mit Ammo-  
 niak oder Natronlauge. Es verliert beim Glühen Wasser und geht in  
 reines Bleioxyd über. Bleihydroxyd ist etwas in Wasser und ziemlich  
 leicht in überschüssigem Kali und Natron, auch in Kalkhydrat löslich.  
 Es ist eine Base und liefert mit Säuren Bleisalze; aber auch mit Alka-  
 lien verbindet es sich und verhält sich in diesen Verbindungen ähnlich  
 wie die Thonerde in den Aluminaten, d. h. elektronegativ. Aus solchen  
 alkalischen Lösungen wird das Blei durch alkalische Zinnchlorürlösung  
 (S. 642) in metallischem Zustande ausgefällt.

Die salzartigen Verbindungen, die durch Ersatz des Wasserstoffs im Plumbite.  
 Bleihydroxyd durch Metalle entstehen, nennt man Plumbite. Das Calcium-  
 plumbit, also eine Verbindung des Bleioxyds mit Calciumoxyd, findet sich  
 als Plumbocalcit. Man erhält es künstlich in kleinen, nadelförmigen Plumbo-  
calcit.  
 Krystallen durch Verdunstung der Auflösung des Bleioxyds in Kalkwasser.  
 Der Bleioxydkalk schmeckt ätzend, ist in Wasser ziemlich schwer auf-  
 löslich und seine Auflösung färbt Wolle, Nägel und Haare schwarz, indem  
 der in diesen tierischen Geweben enthaltene Schwefel mit dem Blei sich zu  
 schwarzem Schwefelblei verbindet.

Das Bleidioxyd  $\text{PbO}_2$  entspricht in der Zusammensetzung dem Bleisäure.  
 Siliciumdioxyd und Zinndioxyd; seine in freiem Zustande wenig be-  
 ständigen Hydroxyde, die Orthobleisäure  $\text{Pb}(\text{OH})_4$  und die Meta-  
 bleisäure  $\text{PbO}(\text{OH})_2$  haben daher ausgesprochen saure Eigenschaften  
 und bilden glühbeständige Salze mit Alkalien und Erdalkalien, die in

Bleisaurer  
Kalk.

der Zusammensetzung den Ortho- und Metasilikaten analog sind. Durch Erhitzen von Bleiglätte mit Calciumkarbonat unter Luftzutritt stellt man technisch das Calciumorthoplumbat oder den bleisuren Kalk  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$  dar, der ein gelblichrotes Pulver bildet, welches durch verdünnte Säuren sofort unter Abscheidung von Bleisuperoxyd zerlegt wird. Setzt man dem Bleioxyd beim Erhitzen unter Luftzutritt keine andere Base zu, so bildet sich das Bleimetaplumbat  $\text{PbPbO}_3$  und das Bleiorthoplumbat  $\text{Pb}_2\text{PbO}_4$  von der empirischen Zusammensetzung eines Bleisesquioxys  $\text{Pb}_2\text{O}_3$  und eines Bleitetroxyds  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ . Namentlich das letztere, das Bleiorthoplumbat  $\text{Pb}_3\text{O}_4 = 679,60$ , läßt sich leicht rein erhalten und kommt als Mennige in den Handel. Die Reinmennige ist ein scharlachrotes, krystallinisches Pulver, und kann aus geschmolzenem Salpeter in doppelbrechenden Prismen krystallisirt erhalten werden.

Mennige.

Bleinitrid.

Stickstoffblei  $\text{PbN}_6$  fällt bei Zusatz von Bleiacetat zu einer Lösung von Stickstoffnatrium  $\text{NaN}_3$  (S. 506) als schweres weißes Krystallpulver. Aus siedendem Wasser krystallisirt es in centimeterlangen Nadeln. Das Salz kann zur Darstellung freier Stickwasserstoffsäure dienen (S. 191), muß aber mit großer Vorsicht behandelt werden, da es schon beim gelinden Erhitzen mit furchtbarer Gewalt explodirt (Curtius und Rissom).

Bleinitrat.

Das Bleinitrat  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  bildet große, milchweiße, oktaedrische Krystalle, löst sich in Wasser leicht mit saurer Reaktion, ist aber in Salpetersäure unlöslich. In der Hitze wird es in Sauerstoff, Stickstoffdioxyd und Bleioxyd zerlegt (vgl. S. 172). Man erhält es durch Auflösen von Blei oder Bleioxyd in Salpetersäure.

Schwefel-  
blei.

Schwefelblei  $\text{PbS}$  stellt das am häufigsten vorkommende Bleierz: den Bleiglanz dar, der entweder derbe metallglänzende Massen, oder sehr schöne, wohl ausgebildete Krystalle des tesseraleen Systems von bleigrauer Farbe bildet. Künstlich erhält man Einfach-Schwefelblei in einer dem Bleiglanze sehr ähnlichen Modifikation durch Zusammenschmelzen von Blei mit Schwefel, oder durch Fällen eines löslichen Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff als braunschwarzes Pulver.

Das Schwefelblei schmilzt in der Rotglut, erstarrt beim Erkalten krystallinisch und ist in noch stärkerer Hitze etwas flüchtig. Beim Erhitzen an der Luft verwandelt es sich größtenteils in Bleioxyd und schwefelsaures Blei; es kann sich dabei aber auch metallisches Blei bilden, da unzersetztes Schwefelblei durch das gebildete Bleioxyd, oder auch wohl durch das schwefelsaure Blei in metallisches Blei und Schwefeldioxyd umgesetzt wird. Man benutzt diese Umsetzungen im Bleihüttenbetriebe (vgl. oben). Durch konzentrierte Salpetersäure wird es zu schwefelsaurem Blei oxydirt, durch Salzsäure in Chlorblei und Schwefelwasserstoff umgesetzt.

Schwefelblei bildet sich stets, wenn Bleisalze in schwefelwasserstoffhaltiger Luft stehen, sie werden dadurch oberflächlich geschwärzt. Aus diesem Grunde sind Bleisalze ein empfindliches Reagens auf Schwefelwasserstoff (S. 261).



Selenblei  $\text{PbSe}$  findet sich als Mineral, welches Selenblei oder Selenblei. auch wohl Kobaltbleierz genannt wird, in bleigrauen, dem körnigen Bleiglanze sehr ähnlichen Massen und nur selten deutlich erkennbaren Kristallen des tesseralen Systems. Es enthält zuweilen etwas Kobalt beigemengt und kommt namentlich bei Klausthal im Harze vor. In kalter Salpetersäure ist das Mineral unter Abscheidung von rotem Selen und Bildung von salpetersaurem Blei löslich.

Bleisulfat  $\text{PbSO}_4$  findet sich im Mineralreiche als Bleivitriol, Bleisulfat. in Rektanguläroktaedern des rhombischen Systems krystallisiert. In Gestalt eines schweren, weißen, pulverförmigen Niederschlages erhält man es durch Fällen eines löslichen Bleisalzes mit Schwefelsäure oder löslichen schwefelsauren Salzen. Es ist in Wasser sehr wenig löslich, namentlich bei Überschuss des Fällungsmittels. Ammoniak löst bei Zugabe von Weinsäure das Bleisulfat leicht. Von verdünnten Mineralsäuren wird es kaum, aber von konzentrierter Schwefelsäure in merklicher Menge gelöst. Daher enthält die in Bleikesseln konzentrierte Schwefelsäure Bleisulfat, welches daraus durch Wasser zum Teil ausgefällt werden kann.

In der Hitze wird es nicht zersetzt; es schmilzt und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Mit Kohle geglüht, wird es zu metallischem Blei reduziert, unter gleichzeitiger Entwicklung von Schwefeldioxyd. Doch werden bei dieser Einwirkung je nach der Dauer derselben und je nach der Menge der zugesetzten Kohle auch Schwefelblei und Bleioxyd gebildet. Auch auf nassem Wege kann das schwefelsaure Blei reduziert werden, und zwar durch Zink in einer Chlornatriumlösung:



Das Bleidichlorid (Chlorblei)  $\text{PbCl}_2$  scheidet sich beim Ver- Bleidichlorid. setzen einer Bleisalzlösung mit Salzsäure oder mit Kochsalzlösung als weißer krystallinischer Niederschlag aus und findet sich in der Natur als Cotunnit, ein am Krater des Vesuvs vorkommendes Mineral. Das künstlich dargestellte bildet kleine, weiße, glänzende, sechsseitige Nadeln und Blättchen, die bei  $510^\circ$  schmelzen (Graetz) und beim Erkalten zu einer weißen, hornartigen Masse erstarren (Hornblei). Der Siedepunkt des Chlorbleies liegt gegen  $900^\circ$ . Es löst sich bei Zimmertemperatur in 110 Teilen Wasser, leichter in heißem. Durch Zusatz von wenig konzentrierter Salzsäure wird es aus seiner wässerigen Lösung ausgefällt; aber in ganz starker Salzsäure ist es wieder ziemlich leicht löslich (in 30 Teilen rauchender Salzsäure). Dies deutet auf die Bildung einer Plumbochlorwasserstoffsäure  $\text{H}_2\text{PbCl}_4$  hin, deren Rubidiumsalz  $\text{Rb}_2\text{PbCl}_4$  sich beim Schmelzen von Rubidiumbleichlorid  $\text{Rb}_2\text{PbCl}_6$  (siehe unten) unter Chlorentwicklung als strahlig weiße Krystallmasse bildet, aus welcher man durch Auskochen mit Wasser und Fällen des in Lösung gegangenen Bleies mit Schwefelwasserstoff leicht reines Chlorrubidium darstellen kann. Basische Bleichloride sind der bei Churchhill in Somersetshire vorkommende Mandipit und das durch Glühen von Mennige mit Salmiak erhaltene Kasseler Gelb. Plumbochlorwasserstoffsäure.



Bleitetrachlorid.

Trägt man Bleitetrachloridchlorammonium  $(\text{NH}_4)_2\text{PbCl}_6$  in konzentrierte Schwefelsäure ein, so scheidet sich Bleitetrachlorid  $\text{PbCl}_4$  als ein äußerst schweres, selbst in konzentrierter Schwefelsäure sofort untersinkendes Öl ab. Bleitetrachlorid hat das spezifische Gewicht 3,18, erstarrt bei  $-15^\circ$  und ist leicht flüchtig, aber unter gewöhnlichem Drucke nicht unzersetzt destillierbar, da es bei  $105^\circ$  unter Explosion zerfällt. Mit viel Wasser zersetzt sich das Bleitetrachlorid unter Abscheidung von Bleisuperoxyd:



in konzentrierter Salzsäure löst es sich dagegen leicht mit gelber Farbe unter Bildung der Plumbichlorwasserstoffsäure  $\text{H}_2\text{PbCl}_6$ .

Plumbichlorwasserstoffsäure.

Eine Lösung dieser Säure erhält man leicht, indem man 50 g gewöhnliches Chlorblei in 900 ccm rauchender Salzsäure suspendiert und Chlorgas bis zur Lösung einleitet. Die Salze dieser Säure sind in Krystallform und Zusammensetzung analog denen der Platinchlorwasserstoffsäure; besonders charakteristisch ist das sehr schwer lösliche Rubidiumsalm  $\text{Rb}_2\text{PbCl}_6$  und das bereits oben als Ausgangsmaterial für Bleitetrachlorid erwähnte Ammoniumsalm  $(\text{NH}_4)_2\text{PbCl}_6$ . Diese Salze fallen direkt als gelbe feinkrystallinische Pulver beim Zusammengeben von Plumbichlorwasserstoffsäure mit Chlorrubidium oder Chlorammonium in wässriger Lösung; Ammoniak spaltet sie unter Abscheidung von braunem Bleioxyd. Da das entsprechende Kaliumsalz sehr unbeständig ist, so eignet sich die Fällung mit Plumbichlorwasserstoffsäure zur Reindarstellung von Rubidiumsalmen.

Jodblei.

Jodblei  $\text{PbJ}_2$  erhält man durch Fällung eines löslichen Bleisalzes mit Jodkalium. Es stellt ein schön gelbes, schweres Pulver dar, welches beim Erwärmen unter Entwicklung von Jod schmilzt und in starker Glühhitze sich verflüchtigt. In kaltem Wasser ist es kaum löslich, löst sich aber in kochendem auf und fällt beim Erkalten der Lösung in prachtvollen goldgelben und goldglänzenden Krystallblättchen heraus.

Phosphorsaures Blei.

Orthophosphorsaures Blei  $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$  erhält man durch Fällung von essigsaurem Blei mit Natriumphosphat in Gestalt eines weissen, in Wasser unlöslichen Niederschlages. Auf Kohle erhitzt, verwandelt sich das Salz in pyrophosphorsaures Blei  $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , welches beim Erkalten der Probe krystallinisch erstarrt. Auch Doppelsalze von der Konstitution des Apatits (S. 532) bildet das Blei. Der Pyromorphit  $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$  ist ein Chlorapatit, in dem das Calcium durch zweiwertiges Blei ersetzt ist; Mimetesit  $\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$  und Vanadinit  $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$  sind die entsprechenden Arseniate und Vanadate. Alle drei Mineralien sind dem Apatit isomorph.

Bleikarbonat. Weißbleierz.

Bleikarbonat  $\text{PbCO}_3$  findet sich im Mineralreiche krystallisiert als Weißbleierz. Dasselbe bildet meist weisse, durchscheinende, wohlausgebildete Krystalle des rhombischen Systems, die doppelte Strahlenbrechung und starken Glanz zeigen; es kommt meist mit Bleiglanz vor. Durch Fällung eines Bleisalzes mit kohlen-saurem Ammonium erhalten, stellt es ein schweres, weisses, in Wasser unlösliches Pulver dar.

Kohlensaures Kalium oder Natrium fallen aus Bleilösungen basische Bleiweiß.  
Karbonate, deren Zusammensetzung je nach der Temperatur und der  
Konzentration der Lösungen eine wechselnde ist. Ein derartiges basi-  
sches Salz ist das Bleiweiß.

Ein organisches Bleisalz, welches im Großen durch Auflösen von ge- Bleizucker.  
mahlener Bleiglätte in verdünnter Essigsäure dargestellt wird, ist der in  
monoklinen Krystallen von widerlich süßem Geschmacke krystallisierende  
Bleizucker (Bleiacetat)  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb} + 3\text{H}_2\text{O}$ .

Bleisilikate. Kieselsäure und Bleioxyd schmelzen sehr leicht Kieselsaures  
Blei.  
und in verschiedenen Verhältnissen zu schweren Gläsern zusammen.  
Wegen dieses Umstandes löst Bleioxyd in der Glühhitze die Masse der  
Thontiegel und Thongefäße auf. Das kieselsaure Blei ist der Haupt-  
bestandteil der Glasur der gewöhnlichen Töpferwaren. Es ist  
wichtig, daß diese Bleiglasur an Speisen und Flüssigkeiten kein Blei  
abgibt, oder nur höchst geringe und als schädlich weniger in Betracht  
kommende Spuren davon, wenn die Geschirre gut gebrannt sind. Sind  
sie aber schlecht gebrannt, so werden Flüssigkeiten und Speisen darin  
bleihaltig, und dadurch für die Gesundheit der Genießenden nachteilig.

Bleichromat  $\text{PbCrO}_4$  ist als Rotbleierz eines der seltensten Blei- Chrom-  
saures Blei.  
Rotbleierz.  
erze und stellt als solches entweder sehr schön gelbrote Krystalle des klino-  
rhombischen Systems (Sibirien) oder derbe körnige Massen dar.

Künstlich durch Fällung von essigsaurem Blei mit Dichromat dar-  
gestellt, ist es ein schön gelbes, schweres, in Wasser unlösliches Pulver,  
welches als gelbe Malerfarbe unter dem Namen Chromgelb oder Königs-  
gelb bekannt ist. Beim Erhitzen schmilzt es ohne Zersetzung und erstarrt  
nach dem Erkalten zu einer braunroten strahligen Masse, welche sich zu  
einem braunroten Pulver zerreiben läßt. Geschmolzenes chromsaures Blei  
findet zur Analyse organischer Körper (zur Elementaranalyse) Anwen-  
dung. Auch ein basisch-chromsaures Blei (Chromrot, Chrom- Chromrot.  
zinnober),  $\text{CrO}_4\text{Pb} + \text{PbO}$ , findet als Malerfarbe Anwendung.

Molybdänsaures Blei findet sich in der Natur als Gelbbleierz, Molybdän-  
saures Blei.  
Gelbbleierz.  
 $\text{PbMoO}_4$ , in schön gelben tetragonalen Krystallen, oder bräunlichgelben,  
derben Massen.

Bleioxyd dient zur Darstellung der Bleigläser (Krystallglas, Flint- Anwendung  
der Blei-  
präparate.  
glas, Straß, vgl. S. 536), sowie leider auch allgemein zum Glasiren der  
Töpferwaren. Seine Salze mit organischen Säuren dienen in der  
Medizin (Bleiessig, Bleipflaster), auch spielt das Bleioxyd eine wichtige  
Rolle bei der Darstellung von schnell trocknendem Firnis aus Leinöl.  
Ganz verwerflich ist die immer noch gelegentlich vorkommende Ver-  
wendung des Bleioxyds als Haarfärbemittel. Eine andere Gruppe von  
Bleiverbindungen (Mennige, Chromgelb, Chromrot, Bleiweiß) dient zu  
Anstrichfarben; das Bleiweiß wird freilich für diese Zwecke mehr und  
mehr durch Permanentweiß (S. 522), Zinkweiß (S. 547) und nament-  
lich durch Lithopone (S. 548) verdrängt, da seine Giftigkeit und noch  
mehr das Vergilben an der Luft (Bildung von Schwefelblei) lästig fällt.  
Bleisuperoxyd und Calciumplumbat finden in der Teerfarbenindustrie  
eine immer steigende Verwendung als Oxydationsmittel für Leukobasen,

sowie in trockenem Zustande in der Zündwarentechnik für brisante Mischungen.

### Theorie der Bleisammler (Accumulatoren).

Umkehrbare galvanische Zellen.

In allen galvanischen Zellen, welche arbeiten, d. h. elektrischen Strom liefern, findet ein chemischer Umsatz statt, der die Quelle der auftretenden elektrischen Energie ist. Nach einer bestimmten Arbeitszeit erschöpfen sich daher solche Zellen und liefern keinen Strom mehr. In neuerer Zeit haben nun die umkehrbaren galvanischen Zellen eine besondere Bedeutung erlangt; es sind das Zellen, welche, nachdem sie erschöpft sind, wieder mit Elektrizität geladen werden können. Man schickt einen Strom in umgekehrter Richtung und unter etwas größerem Drucke (höherer Spannung) in die Zelle hinein, als der von der Zelle gelieferte Strom besaß; dadurch wird in der Zelle chemische Arbeit geleistet und der chemische Umsatz wieder rückgängig gemacht. Nach dem Laden befindet sich daher die Zelle wieder in ihrem ursprünglichen Zustande und kann aufs neue Strom liefern. Die praktische Bedeutung solcher umkehrbaren Zellen besteht also darin, daß man in ihnen elektrische Energie aufspeichern und jeder Zeit nach Bedarf entnehmen kann; sie bedeuten für die elektrischen Betriebe das, was für die Leuchtgasindustrie der Gasbehälter ist, in dem man eine gewisse Quantität Leuchtgas unter konstantem Drucke vorrätig hält. Umkehrbare galvanische Zellen, welche beim Aufbewahren und beim Gebrauche haltbar sind, keinen zu großen Elektrizitätsverlust verursachen und daher den praktischen Bedürfnissen entsprechen, nennt man Sammler (Accumulatoren) oder, da in ihnen immer das Blei eine besondere Rolle spielt, Bleisammler. Bleisammler werden nach sehr verschiedenartigen Methoden hergestellt, die aber alle auf folgendes Princip hinauskommen. In ein mit reiner verdünnter Schwefelsäure vom specifischen Gewicht 1,15 bis 1,20 gefülltes Gefäß tauchen zwei Elektroden, von denen die eine aus porösem Bleimetall, die andere aus porösem Bleisuperoxyd besteht. Ein so beschaffenes Sekundärelement ist arbeitsfähig: während es Strom liefert, verwandelt sich sowohl das poröse Blei als auch das poröse Bleisuperoxyd in Bleisulfat; sowohl die graue als auch die dunkelbraune Elektrodenplatte wird weiß, indem gleichzeitig durch die Bildung des Sulfats eine große Menge Schwefelsäure verbraucht wird, was man an dem Sinken des specifischen Gewichtes der Flüssigkeit erkennt. Beim Laden der Bleisammler steigt dieses specifische Gewicht wieder auf die ursprüngliche Höhe, indem gleichzeitig die Kathode sich wieder in graues, metallisches Blei, die Anode in dunkelbraunes Bleisuperoxyd verwandelt. In der Praxis ist es übrigens zweckmäßig, die Entladung nicht so weit zu treiben, bis das braune Bleisuperoxyd ganz verschwindet; man hat vielmehr immer darauf zu halten, daß diese Platten dunkelbraun und die anderen hellgrau aussehen.

Chemismus der Bleisammler.

### Wismut, Bi.

*Synonyma: Bisemutum, Plumbum cinereum (veraltet); Bismut (engl.); Висмутъ (wismut, russ.).*

Atomgewicht Bi = 206,54. Schmelzpunkt 264°. Specifisches Gewicht 9,8.

Vorkommen.

Wismut gehört zu den selteneren Metallen und findet sich meist gediegen auf Gängen im älteren Gebirge, namentlich bei Schneeberg und Annaberg (Sachsen). Auch in Verbindung mit Schwefel als Schwefel-

wismut kommt es vor, seltener als Oxyd. Die Gewinnung des Wismuts besteht im Ausschmelzen (Aussaigern) des gediegenen Wismuts aus dem Gestein oder der Gangart. Bei der Verarbeitung der Zinnerze und der Kobalterze, sowie bei der Raffination des Silbers wird Wismut als Nebenprodukt gewonnen. Das käufliche Wismut enthält noch Silber, Kupfer, Gold, Arsen, Eisen, Antimon, Blei, Nickel, Kobalt, Schwefel, Selen, Tellur. Man reinigt es durch vorsichtiges Schmelzen mit wenig Salpeter, besser mit etwas Cyankalium (7 Prozent) unter Zusatz von Schwefel (2 Prozent), oder durch Schmelzen mit Soda unter Zusatz von wenig Kaliumchlorat. Ganz reines Wismut erhält man durch Erhitzen seines unlöslichen Oxalates oder durch Kochen einer mit Glycerin hergestellten ätzalkalischen Wismutlösung mit Zucker und Einsmelzen des mit einprozentiger Schwefelsäure ausgewaschenen Metallschwammes.

Das Wismut ist weiß mit einem Stich ins Rötliche, von ausgezeichnetem Metallglanze und großblättrig-krystallinischem Gefüge; es kann auf einem ähnlichen Wege wie der Schwefel (durch Schmelzen und allmähliches Erstarrenlassen), in wohlausgebildeten prächtigen Krystallen des rhomboedrischen Systems erhalten werden. In dieser Beziehung macht es von den meisten übrigen Metallen, die im regulären Systeme krystallisiren, eine Ausnahme. Es ist dem Antimon und Arsen isomorph. Es besitzt eine geringe Härte, ist aber spröde und läßt sich deshalb leicht pulvern. Es schmilzt bereits bei  $264^{\circ}$  und läßt sich im Wasserstoffstrome destilliren (Siedepunkt  $1600^{\circ}$ ). Den elektrischen Strom leitet es, wie die wahren Metalle, um so besser, je niedriger die Temperatur ist. Unter dem Einflusse magnetischer Kraftlinien nimmt der Leitungswiderstand des Wismuts sehr stark zu, und zwar um so mehr, je niedriger die Temperatur ist.

Eigen-  
schaften.

An trockener Luft verändert sich das Wismut nicht, auch an feuchter oxydirt es sich nur oberflächlich. Wird es an der Luft stark erhitzt, so verbrennt es mit schwacher, bläulichweißer Flamme, während sich Wismutoxyd in Gestalt eines gelben Rauches erhebt. Es zersetzt das Wasser erst in der Weißglühhitze. Von konzentrierter Salpetersäure wird es aufgelöst, von Salzsäure nicht angegriffen. Im Chlorgase verbrennt es mit großem Glanze zu Chlorwismut.

Chemische  
Eigen-  
schaften.

Die Legirungen des Wismuts mit Blei und Zinn sind außerordentlich leicht schmelzbar, einzelne so leicht, daß sie schon in kochendem Wasser schmelzen. Aus diesen drei Metallen besteht das Rose'sche Metall und das Wismutlot. Eine Legirung aus gleichen Teilen Wismut, Zinn und Blei dient dazu, um Clichés von Holzschnitten zu machen. Eine Legirung von Zinn, Blei, Wismut und Quecksilber dient zum Injiciren anatomischer Präparate.

Legirungen  
des Wis-  
muts.

Als eutektische Legirung bezeichnet man dasjenige Gemisch mehrerer Metalle, welches von allen möglichen Legirungen den niedrigsten Schmelzpunkt besitzt. Beim Zinn, Blei und Wismut ist das bei  $94^{\circ}$  schmelzende

Eutektische  
Metalllegi-  
rungen.

Rose'sche Metall, welches man durch Zusammenschmelzen von 100 g Zinn, 100 g Blei und 200 g Wismut erhält, die eutektische Legirung. Eine andere, aus vier verschiedenen Metallen bestehende eutektische Legirung, welche schon bei  $60\frac{1}{2}^{\circ}$  schmilzt, ist von Wood angegeben: sie besteht aus 400 g Wismut, 200 g Blei, 100 g Zinn und 100 g Cadmium.

Geschichtliches.

Das Wismut wird schon von Basilius Valentinus erwähnt und wegen seiner Sprödigkeit als ein Halbmetall oder ein „Bastard des Zinns“ bezeichnet. Pott hat es 1739 näher studirt, aber die hüttenmännische Gewinnung des Wismuts hat erst in diesem Jahrhundert begonnen. Von der Gesamtproduktion, die jährlich etwa 25000 kg beträgt, wird bei weitem die Hauptmenge (etwa 22000 kg) in Sachsen gewonnen; der Wert des Wismuts beträgt etwa 15 Mark für 1 kg. Der Name soll nach Wibel von der „Mutung“ auf dem Schneeberger Bergreviere „Wiesen“ herkommen.

Wismutoxyd.

Wismutoxyd (Wismutsesquioxid),  $\text{Bi}_2\text{O}_3 = 460,72$ , erhält man durch längeres Schmelzen des Metalles an der Luft, oder durch Glühen des basisch salpetersauren Wismuts; es findet sich im Mineralreiche als Wismutocker oder Wismutblüte in derben erdigen Massen von gelber Farbe, gewöhnlich das gediegene Wismut begleitend. Wismutoxyd ist ein schweres, gelbes, schmelzbares Pulver, welches beim Erhitzen vorübergehend rotgelb wird und in der Glühhitze zu einem braungelben Glase schmilzt. Das geschmolzene besitzt ein bedeutendes Lösungsvermögen; so löst es, ähnlich dem Bleioxyd, die Chamotte Masse der Schmelztiegel auf. Durch Kohle und durch Wasserstoff wird es in höherer Temperatur leicht zu Metall reduziert; auch auf nassem Wege verwandelt sich das Oxyd (oder seine Salze) in Metall, wenn es in eine alkalische Zinnchlorürlösung eingetragen wird (Vanino und Treubert). Verwendet man dabei eine weinsäurehaltige alkalische Wismutlösung, so kann man kolloidales Wismut in Form einer klaren braunen Lösung erhalten.

Kolloidales Wismut.

Wismutpentoxyd.

Wismutpentoxyd  $\text{Bi}_2\text{O}_5$  bildet sich beim Erwärmen der Wismutsäure auf  $120^{\circ}$  als ein in Wasser unlösliches, braunrotes, schweres Pulver, welches beim Erhitzen auf  $225^{\circ}$  unter Sauerstoffentwicklung sich in braunes Wismutdioxyd  $\text{BiO}_2$  verwandelt. Auch durch konzentrierte Säuren wird es zersetzt und unter Entwicklung von Sauerstoff in ein Wismutsalz verwandelt. Mit Salzsäure entwickelt es Chlor.

Wismutdioxyd.

Wismuthydroxyd.

Wismuthydroxyd  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  fällt beim Vermischen der wässrigen Lösung von Wismutsalzen mit einem kaustischen Alkali in Gestalt eines weissen, flockigen Niederschlages heraus, der bei  $100^{\circ}$  sich in ein weisses Pulver von der Zusammensetzung  $\text{O}=\text{Bi}-\text{OH}$  verwandelt. In überschüssigem Alkali ist das Wismuthydroxyd nicht löslich, wodurch es sich von unter ähnlichen Bedingungen gefälltem Bleihydroxyd wesentlich unterscheidet.

Wismutsäure.

Suspendirt man Wismuthydroxyd in siedender konzentrierter Kalilauge unter Durchleiten eines raschen Chlorstromes, so bildet sich ein purpurfarbenedes Kalisalz der Wismutsäure, welches schon beim Waschen mit kohlensäurehaltigem Wasser, noch leichter beim Behandeln mit verdünnter Salpetersäure alles Kali verliert und in freie Wismut-

säure  $\text{HBiO}_3$  übergeht. Die Wismutsäure ist leuchtend rot gefärbt und geht beim Kochen mit Salpetersäure in ein Hydrat des Wismutdioxyds, das orangegelbe  $\text{BiO}(\text{OH})_2$  über.

Wismutnitrat  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + 5\text{H}_2\text{O}$  erhält man durch Auflösen von Wismut in warmer Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,25 (käuflisches Wismut hinterläßt dabei gewöhnlich ein schwarzes, aus Selen- und Tellurverbindungen des Wismuts, Silbers und Goldes bestehendes Pulver). Man filtrirt durch Asbest oder Glaspulver; das Nitrat krystallisirt dann aus der konzentrirten Lösung in großen, durchsichtigen, triklinen Prismen, die sich in sehr wenig Wasser, namentlich bei Zugabe einiger Tropfen Salpetersäure leicht auflösen, aber durch viel Wasser unter Abscheidung von basischem Wismutnitrat (*Magisterium bismuti*, *Bismutum subnitricum*, Schminkweiß)  $\text{O}=\text{Bi}-\text{NO}_2$  zersetzt werden. Dieses basische Salz ist in Wasser schwer löslich und krystallisirt daraus mit 1 bis 3 Molekülen Krystallwasser in glänzenden Schuppen oder kleinen Tafeln. Wismut-nitrat.

Wismutnitrat ist isodimorph dem Neodymnitrat (S. 582). Aus wismutreichen Mischungen beider Salze erhält man Krystalle der Zusammensetzung  $(\text{Bi, Ne})(\text{NO}_2)_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ ; aus neodymreichen Lösungen krystallisirt dagegen  $(\text{Ne, Bi})(\text{NO}_2)_3 + 6\text{H}_2\text{O}$  in ebenfalls ganz einheitlichen Krystallen (Bodman).

Schwefelwismut  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  findet sich natürlich als Wismutglanz in geraden rhombischen Säulen von stahlgrauer, zuweilen auch gelblichweißer Farbe und vollkommenem Metallglanze. Durch Schmelzen von Schwefel mit Wismut läßt es sich künstlich darstellen; amorph erhält man es durch Fällung eines löslichen Wismutsalzes mit Schwefelwasserstoff, als braunschwarzen Niederschlag. Schwefelwismut.

Tellurwismut  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  bildet ein sehr seltenes Mineral: den Tetradymit, der derbe Massen von körnigem Gefüge, oder hexagonale, gewöhnlich tafelartige Krystalle von bleigrauer Farbe und vollkommenem Metallglanze bildet. Es findet sich hauptsächlich in Norwegen, Ungarn und Siebenbürgen und enthält gewöhnlich noch Schwefel und Selen, zuweilen auch Silber. Auch ein Selenwismut  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  ist dargestellt. Tellurwismut.

Chlorwismut  $\text{BiCl}_3$  erhält man durch Verbrennen von Wismut im Chlorgase, in Gestalt einer weißen, körnigen, leicht schmelzbaren und sublimirbaren Masse. Aus der Luft zieht sie Wasser an und verwandelt sich in die krystallisirbare Verbindung  $\text{BiCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . In dieser wasserhaltigen Form erhält man das Chlorwismut auch durch Auflösen des Metalles in Königswasser und Abdampfen der Lösung. Gegen viel Wasser verhält sich das Chlorwismut ähnlich dem Antimontrichlorid (S. 373); das dem Algarotpulver entsprechende Wismutoxychlorid  $\text{BiOCl}$  ist weiß, krystallinisch und in Wasser noch sehr viel schwerer löslich als das basische Wismutnitrat. Verdünnte wässrige Lösungen von Wismutnitrat werden daher durch Chloride (z. B. durch Salmiaklösungen) gefällt. Wasserfreies Wismutchlorid absorbirt Stickstoffperoxyd unter Bildung der Verbindung  $\text{BiCl}_3\text{NO}_2$ . Chlorwismut.



Jodwismut.

Zur Darstellung des Jodwismuts  $\text{BiJ}_3$  werden 20 g Jod mit 35 g fein gepulvertem Wismut in einer Reibschale verrieben, rasch in eine Retorte gefüllt und auf dem Gasofen langsam erhitzt. Nach erfolgter Vereinigung verjagt man kleine Mengen überschüssigen Jods durch einen Strom trockener Kohlensäure und steigert dann die Temperatur, bis das Wismutjodid in Form von sehr grossen, im Aussehen dem Jod ähnlichen Krystallen sublimiert.

Wismut-oxyjodid.

Zur Darstellung von Wismutoxyjodid  $\text{BiOJ}$  werden 95,4 g gepulvertes Wismutnitrat  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + 5\text{H}_2\text{O}$  unter gelindem Erwärmen in 150 ccm Eisessig gelöst; andererseits werden 32,2 g KJ und 50 g krystallisiertes Natriumacetat in der Kälte in 2 Litern Wasser gelöst. Diese zweite Lösung bringt man in eine Schale und lässt die erste unter fleisigem Umrühren in ganz dünnem Strahle aus einem Tropftrichter einfließen. An der Einflusstelle entsteht zuerst ein grünlichschwarzer Niederschlag, der sich beim Umrühren sofort in einen citronengelben verwandelt. Bei weiterem Zusatze der Wismutlösung nimmt das Produkt eine dunkel ziegelrote Färbung an. Der Niederschlag setzt sich sehr gut ab.

Wismut-karbonat-silikat.

Ein basisches Wismutkarbonat kommt in der Natur als Bismutit, das Silikat  $\text{Bi}_4(\text{SiO}_4)_3$  als Kieselwismut (Wismutblende) vor.

Physiologische Wirkung und medizinische Verwendung.

Die schwer löslichen Salze des Wismuts finden eine sehr ausgedehnte medizinische Verwendung, da sie auf die gereizte, gerötete oder verletzte Haut einen wohlthätigen heilenden Einfluss ausüben und auf Wunden gestreut Granulationen veranlassen. Auch innerlich werden solche Wismutsalze, meist zusammen mit Natriumdikarbonat oder anderen basischen Substanzen, namentlich bei Verdauungsstörungen viel gegeben. Wismutsalze gleichzeitig mit Säuren oder stark sauren Speisen einzunehmen erscheint bedenklich, da dann zu grosse Mengen des schweren Metalles auf einmal resorbiert werden. Immerhin ist das Wismut unter den Elementen mit hohem Atomgewicht eines der harmlosesten; mehrere Gramm Wismutsalz werden meist sehr gut vertragen und die übeln Zufälle, welche bei sehr grossen Dosen (5 bis 10 g) gelegentlich auftraten, sind zum Teil auf Verunreinigungen zurückzuführen, an denen ja das käufliche Wismut so reich ist. Namentlich ist jede, wenn auch noch so geringe Verunreinigung mit Tellur von sehr unangenehmen Folgen; beim Einnehmen solcher Wismutpräparate nimmt der Atem der Patienten einen höchst widerwärtigen Knoblauchgeruch an. Ausser dem basischen Wismutnitrat und dem Wismutoxyjodid wird neuerdings als Antiseptikum äusserlich und auch innerlich namentlich das gerbsaure Wismut (Dermatol) sehr viel angewandt.

Dermatol.

## Silber, Ag.

*Synonyma:* "Αργυρος (argyros, das weisse Metall); Luna, Diana (alchemistisch); Argent (franz.); Silver (engl.); Серебро (sserebro, russ.).

Atomgewicht Ag = 107,11. Schmelzpunkt 954°. Spezifisches Gewicht 10,6. Einwertig.



Silber kommt in der Natur gediegen in regulären Krystallen vor. Vor-  
kommen.  
Kongsberg (Norwegen), Südperu, der Obere See (Staat Michigan), haben vereinzelt centnerschwere Silberklumpen geliefert. Die wichtigsten Silbererze sind Silberglanz, Silberkupferglanz, Silberhornerz  $\text{AgCl}$ , Rotgültigerz und Polybasit. Für die Gewinnung des Silbers sind nicht nur die reinen Silbererze, sondern auch sämtliche Bleierze, die meisten Kupferkiese und andere Erzgemische von Bedeutung, in denen das Silber als ständige Verunreinigung vorkommt. Daß das Silber ein sehr verbreitetes Element ist, geht schon daraus hervor, daß Proust es bereits 1787 im Meerwasser auffand.

Chlorsilber (Silberhornerz) kann durch metallisches Eisen, Blei, Gewinnung.  
Quecksilber in Silbermetall umgewandelt werden; Erze, welche Schwefelsilber enthalten, werden chlorirend geröstet und dann wie Hornsilber behandelt. Das so gewonnene metallische Silber wird mitunter mit Hilfe von Quecksilber in Form von Silberamalgam gesammelt, welches bei der Destillation Rohsilber hinterläßt. Alles Rohmetall, mag es direkt aus Silbererzen, oder vom Parkesprozess, oder aus der Kupferindustrie (elektrolytischer Silberschlamm) stammen, wird in Blei aufgenommen und dem Treibherde (S. 644) übergeben, wodurch die unedlen Metalle größtenteils entfernt werden; das hinterbleibende Silber enthält außer etwas Blei und Kupfer hauptsächlich noch Edelmetalle (namentlich Gold, Platin, Palladium). Für die technische Darstellung Rein-  
darstellung.  
chemisch reinen Silbers sind gegenwärtig im wesentlichen nur zwei Methoden im Gebrauch: das Schwefelsäureverfahren und das elektrolytische Verfahren. Zum Schwefelsäureverfahren wird das Silber granuliert, die Granalien in emaillirten Kesseln mit konzentrierter Schwefelsäure gekocht und das Silbersulfat mit viel warmem Wasser in Lösung gebracht, wobei die Edelmetalle zurückbleiben. Aus der schwefelsauren Lösung fällt man das Silber durch Eisen und formt aus dem sehr voluminösen hellgrauen Silberschlamm Ziegel, die nach dem Trocknen in einen glühenden Tiegel eingetragen und so unter möglichster Vermeidung der Verflüchtigung eingeschmolzen werden. Zur elektrolytischen Scheidung gießt man das Rohsilber in handgroße Platten, die man in Zeugsäckchen einnäht und dann als Anoden in eine ziemlich stark salpetersaure Silbernitratlösung einhängt, welche durch Zusatz von viel Kupfernitrat noch besser leitend gemacht wird. Drückt man nun mittels des elektrischen Stromes das Silber nach der aus großen, dünnen Silberblechen bestehenden Kathode hinüber, so scheidet es sich unter solchen Umständen bei genügender Stromdichte in losen makroskopischen Krystallen ab, welche durch ein Rührwerk beständig abgestoßen werden, damit sie keinen Kurzschluss verursachen. Nach dem Ablassen des Bades werden sie herausgeschauelt, mit Wasser abgewaschen und stellen nach dem Trocknen sofort verkaufsfähiges Reinsilber in hervorragend schöner Form dar.

Das Silber in kompaktem Zustande ist ein weißes Metall von aus-

Eigen-  
schaften.

gezeichnetem Metallglanze, großer Politurfähigkeit und hellem Klange. Es ist chemisch rein sehr weich, zwar härter wie Gold, aber weicher wie Kupfer und gehört zu den dehnbarsten Metallen. Es ist hämmerbar, läßt sich zu sehr dünnen Blättchen auswalzen (Blattsilber) und zu sehr feinen Drähten ausziehen. 6 cg Silber geben einen 125 m langen Draht; zugleich besitzt es eine große Zähigkeit, denn ein 2 mm dicker Silberdraht reißt erst bei einer Belastung von 85 kg. Sehr dünn ausgeschlagenes Blattsilber läßt Licht von blaugrüner Farbe durch. Es schmilzt gegen  $1000^{\circ}$  (Pouillet) und ist bei hoher Temperatur flüchtig; bereits bei der Temperatur des Knallgasgebläses läßt es sich destillieren (vgl. bei Mangan). An der Luft geschmolzen, absorbiert das Silber Sauerstoff, der beim Erstarren unter Spratzen entweicht. Das gegossene Silber besitzt daher auch eine verhältnismäßig niedrige Dichte von 10,424, die beim Pressen oder Prägen auf 10,566 ansteigt. Das destillierte Metall hat die Dichte 10,575.

Kolloidales  
Silber.

Wie das Zinn, so besitzt auch das Silber die merkwürdige Eigenschaft, außer in metallischer Form, auch in einer polymeren Form aufzutreten, die den elektrischen Strom nicht leitet und alle Eigenschaften eines Metalloids zeigt, aber beim Erhitzen auf höhere Temperatur wieder in Silbermetall übergeht. Man erhält diese merkwürdige Modifikation des Silbers, welche wegen ihrer Eigenschaft, sich in Wasser aufzulösen und aus dieser Lösung, ganz wie hochmolekulare organische Substanzen (Leim, Eiweiß), nicht durch tierische Membranen in reines Wasser hineinzudiffundieren, als kolloidales Silber bezeichnet wird, am bequemsten durch Erhitzen von citronensaurem Silber im Wasserstoffstrome auf  $100^{\circ}$  (Wöhler). Das kolloidale Silber ist in Wasser mit tiefroter Farbe löslich und wird aus dieser Lösung durch Glaubersalz, Salpeter und andere Salze als blauer Niederschlag gefällt (ausgesalzen); mitunter erhält man das Silber auch in einer goldfarbigen Modifikation (Carey Lea). Wasserlösliche Formen sonst unlöslicher Substanzen bezeichnet man auch als „Hydrosole“ und spricht so z. B. von Silberhydrosol.

Hydrosole.

Molekulares  
Silber.

In feinverteilter und daher ziemlich reaktionsfähiger, nicht kolloidaler, sondern metallischer Form erhält man ein molekulares Silber durch Reduktion von Chlorsilber auf nassem Wege, z. B. durch Behandlung des frisch gefällten Chlorsilbers mit Formaldehydlösung bei Gegenwart von Kaliumkarbonat oder durch Kochen von Natronlauge unter Zusatz von Traubenzucker. Ein sehr reines Silber erhält man, indem man das feuchte Chlorsilber in einer Thonzelle mit verdünnter Schwefelsäure übergießt und mit Hilfe eines hineingesteckten Platinbleches als Kathode zur Stromerzeugung benutzt. Als Anodenflüssigkeit dient ebenfalls verdünnte Schwefelsäure, in welche die Thonzelle eingetaucht wird; als Anode ein amalgamierter Zinkcylinder. Nach ein bis zwei Tagen ist die Reduktion beendet; das graue Silberpulver wird mit destilliertem Wasser abgespült und auf dem Wasserbade getrocknet.

Chemische  
Eigen-  
schaften.

Das Silber ist gegen Sauerstoff, gegen Ätzalkalien und gegen salpetersaure Alkalien in der Hitze recht beständig; gegen Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure verhält es sich etwa wie das Blei; im kompakten Zustande wird es weder in der Kälte noch beim Kochen von den verdünnten Säuren angegriffen. Konzentrierte Schwefelsäure

löst das Silber, wie das Kupfer, in der Hitze leicht unter Schwefeldioxydentwicklung:



Salpetersäure löst das Silber bereits in der Kälte unter lebhafter Entwicklung roter Dämpfe. Mit Chlor, Brom, Jod verbindet es sich direkt schon bei gewöhnlicher Temperatur; mit Schwefelwasserstoffgas reagiert es ebenfalls schon ohne alle Anwendung von Wärme, indem es sich mit einer schwarzen Schicht von Schwefelsilber überzieht. Hierauf beruht die Thatsache, daß Silbergeräte in schwefelwasserstoffhaltiger Atmosphäre, in der Nähe von Latrinen, in chemischen Laboratorien sowie an Orten, wo schwefelwasserstoffhaltige Quellen dem Erdboden entströmen, sich schwärzen.

Eine Legierung des Silbers mit Quecksilber findet sich in der Natur als Silberamalgam in Krystallformen des tesserale Systems krystallisiert. Dieses Mineral besitzt eine silberweiße Farbe und vollkommenen Metallglanz. Seine Zusammensetzung scheint eine wechselnde zu sein. Auch künstlich können Silberamalgame leicht dargestellt werden. Die Legierung des Silbers mit Aluminium ist leicht schmelzbar und kann zum Löten des Aluminiums angewendet werden; neuerdings verwendet man aber als Aluminiumlot eine Legierung von 10 g Aluminium, 10 g 10prozentigem Phosphorzinn, 80 g Zink und 290 g Zinn. Silberlegierungen.

Das reine Silber wird für chemischen Gebrauch zu Silbertiegeln und Silberspateln verarbeitet, welche freilich eine sehr geringe Luft- und Säureechtheit besitzen, aber die Platingeräte durch Widerstandsfähigkeit gegen schmelzendes Alkali übertreffen. Das lösliche kolloidale Silber gewinnt in neuester Zeit ein praktisches Interesse auf medicinischem Gebiete für die Wundbehandlung und findet in Salbenform Verwendung bei septischen und ähnlichen Erkrankungen; die Wirkung beruht auf der Eigenschaft des in den Körpersäften enthaltenen Albumins, das kolloidale Silber bei Gegenwart von Salzen oder Säuren, die es ausfällen würden, in Lösung zu halten und auf diese Weise seine Resorption zu erleichtern. Molekulares Silber dient wegen der großen Affinität des Silbers zu den Halogenen bei der organischen Synthese. Beträchtliche Mengen von Silber werden auf Silbersalpeter verarbeitet, welcher eine beschränkte Anwendung in der Medicin und eine sehr ausgedehnte in der Photographie zur Herstellung lichtempfindlicher Platten und Papiere findet. Zu häuslichen Geräten wird reines Silber bis jetzt nicht verarbeitet, da man es für zu weich hält und das Metall bis vor Kurzem auch noch zu teuer war. Das zu Esgeräten, Schmucksachen, Scheidemünzen verarbeitete Silber ist mit Kupfer legirt. Früher diente das Silber auch ganz allgemein als Zahlungsmittel, indem aus dem mit etwa 10 Prozent Kupfer legirten Metall vollwertige Münzen ausgeprägt wurden; der preussische Thaler verdankte z. B. seinen Wert lediglich dem Umstande, daß 80 Thalerstücke ein Pfund Feinsilber enthielten. Seit Blei und Kupfer im Handel in reiner Form verlangt werden und das in diesen Metallen stets als Verunreinigung vorhandene Silber daher herausgebracht werden muß, da das unreine Blei und namentlich das unreine Kupfer sonst nicht verkäuflich wären, ist die Verwendung des Silbers als Währungsmetall nicht mehr möglich, da es den eigentlichen Edelmetallen nach seinem ganzen chemischen Verhalten, seiner Unbeständigkeit an der Luft, gegen Säuren, ja auch gegen viele Salze nicht zugezählt werden kann und eine zweckentsprechende Verwendung für das nun jährlich in großen Mengen auf den Markt kommende Verwendung.

Metall fehlt. Eine solche wird sich erst dann einstellen, wenn der Preis des reinen Silbers es erlaubt, dieses Metall im größeren Maßstabe für den Küchengebrauch heranzuziehen. Für diesen Zweck hat es vor dem Zinn und dem Aluminium einige unleugbare Vorzüge. Silber geht bei den beim häuslichen Gebrauche vorliegenden Bedingungen nur spurenweise in Lösung und die Silbersalze besitzen überdies eine recht geringe physiologische Wirkung.

Versilberung.

Unedle Metalle, wie Kupfer, Messing u. a., werden zuweilen mit einer Schicht von Silber überzogen, um ihnen Ansehen und Eigenschaften des Silbers zu geben. Bei den silberplattierten Waren geschieht dies auf mechanischem Wege, indem der Überzug von Silberblech durch Pressen zwischen Walzen in der Glühhitze bewerkstelligt wird, wie bei anderen „Bimetallen“ (vgl. bei Kupfer).

Die Feuerversilberung besteht darin, daß auf die zu versilbernden Metalle ein Silberamalgam aufgetragen wird, und dieselben dann bis zur Verflüchtigung des Quecksilbers erhitzt werden, wobei das Silber darauf zurückbleibt. Die kalte Versilberung kann auf trockenem oder nassem Wege bewerkstelligt werden. Ersterer besteht darin, auf die gereinigten Metallflächen ein Gemenge von Chlorsilber, Chlornatrium, Pottasche und Kreide einzureiben; bei der Versilberung auf nassem Wege werden die mit Salpetersäure gebeizten Metalle mit der Auflösung eines Gemenges von Chlorsilber, Chlornatrium und Weinstein gekocht. Zur Versilberung auf galvanischem Wege benutzt man als Elektrolyten eine Auflösung von Cyansilber in Cyankalium.

Silberspiegel.

Das Versilbern von Glas geschieht ebenso wie das Versilbern von Papier und Karton nicht mehr durch Aufdruck des an der Luft bald schwarz werdenden Blattsilbers, sondern mittels Blattaluminiums. Dagegen gewinnt die Industrie der Silberspiegel eine immer steigende Bedeutung. Gießt man eine ammoniakalische, mit Ätznatron und mit reduzierenden organischen Substanzen (weinsaures Natron, Milchzucker, Aldehydammoniak) versetzte Silbernitratlösung auf eine sorgfältig von jeder Spur Fett und Staub gereinigte Glasplatte, so schmiegt sich das langsam ausfallende metallische Silber der Glasplatte so innig an, daß ein auch für optische Zwecke verwendbarer, sehr vollkommener Spiegel entsteht. Bereits J. Liebig bemühte sich, diese Silberspiegel an Stelle der giftigen Quecksilberspiegel (S. 552) für den Hausgebrauch einzuführen; damals vergeblich, denn die frische, natürliche Farbe des im Silberspiegel erscheinenden Bildes widersprach der Mode, die nach einem grünlichen, blassen Aussehen verlangte. Erst in den letzten Jahren ist der warme, rötliche Ton der Silberspiegel zur allgemeinen Würdigung gekommen und die Quecksilberspiegel sind fast völlig verdrängt.

Historisches über Spiegelmetalle.

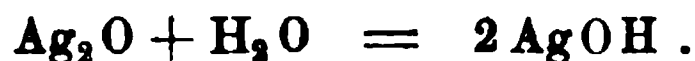
Im Altertum benutzte man ausschliesslich Metallspiegel, welche aus bronzeartigen Legierungen hauptsächlich in Brundisium hergestellt wurden. Erst im dritten und vierten Jahrhundert n. Chr. kommen Glasspiegel vor, die auf der Rückseite mit Metallbelag versehen waren. Die Kunst, mit Hilfe von Amalgam gläserne Spiegel herzustellen, ist im Mittelalter besonders in Venedig gefördert worden. In Ostasien werden noch heutzutage für Toilettenzwecke hauptsächlich Metallspiegel benutzt und auch im Abendlande ist die Erzeugung eines guten Spiegelmetalls, wenn nicht mehr für den Hausgebrauch, so doch für wissenschaftliche optische Zwecke von Wichtigkeit. Newton benutzte für den Bau großer Spiegelteleskope eine aus 2 kg Kupfer und 1 kg Zinn bestehende Spiegelbronze. Herschel, Rosse und Brashear wählten noch kupferreichere Bronzen, Schroeder setzte etwas Silber oder Nickel zu. Die Chinesen und Japaner benutzen Spiegelmetalle, die neben 80 Prozent Kupfer etwa 10 Prozent Blei und 10 Prozent Antimon

enthalten. Den höchsten Anforderungen an ein gutes Spiegelmetall scheinen diejenigen Aluminium-Magnesiumlegierungen zu entsprechen, welche von 30 bis 75 Prozent Magnesium enthalten. Die Untersuchung dieser neuen Spiegelmetalle, welche die Silberspiegel an Luftbeständigkeit weit übertreffen, hat Mach zu der Entdeckung des Magnaliums geführt (vgl. S. 563). Die Haltbarkeit der Silberspiegel läßt sich durch einen elektrolytischen Überzug von Palladium (siehe unten) erhöhen.

Die Weltproduktion an Silber betrug in der ersten Hälfte des neunzehnten Jahrhunderts durchschnittlich nur 645 t, stieg im dritten Viertel des Jahrhunderts auf etwa 1500 t, in den achtziger Jahren auf 3000 t und betrug in den neunziger Jahren 5000 t jährlich. Der Preis ist natürlich dem entsprechend gefallen; 1870 hatte 1 kg Silber noch etwa den Wert von 180 Mark, heute dagegen den Wert von 80 Mark. Die Thaler haben also nicht einmal die Hälfte ihres Nominalwertes an Metallwert.

Die Existenz eines Silbersuboxyds  $\text{Ag}_2\text{O}$  ist unsicher; was Faraday, Wöhler, von der Pfordten, Guntz dafür hielten, kann auch kolloidales Silber gewesen sein. Das Silberoxyd,  $\text{Ag}_2\text{O} = 280,1$ , bildet sich bei der Einwirkung von Sauerstoff unter etwa 15 Atmosphären Druck auf metallisches Silber bei  $300^\circ$  als schwarzbraunes Pulver vom spezifischen Gewicht 7,2 bis 8,2, welches beim Erhitzen unter gewöhnlichem Drucke wieder zerfällt. Ein Silbersuperoxyd,  $\text{AgO} = 128,0$ , erhält man durch Einwirkung von Ozon auf feuchtes Silber. Auch durch Zersetzung einer Silberlösung durch den galvanischen Strom erhält man Silbersuperoxyd, welches sich am positiven Pole abscheidet, allein so gewonnen enthält es etwas Salpetersäure. Es bildet schwarze, metallglänzende Oktaeder, oder ein schwarzes, krystallinisches Pulver, welches beim gelinden Erwärmen allen Sauerstoff verliert und mit brennbaren Körpern, wie Schwefel und Phosphor, explodiert. Es ist in Salpetersäure ohne Zersetzung zu einer tiefbraunen Flüssigkeit löslich, welche sehr energisch oxydirende Eigenschaften zeigt.

Silberhydroxyd  $\text{AgOH}$  fällt als weißer Niederschlag beim Zugabe von alkoholischem Kali zu einer alkoholischen Silbernitratlösung bei  $-40^\circ$ . Bei gewöhnlicher Temperatur dargestellt, färbt sich das Silberhydroxyd sofort schwarz, indem es teilweise unter Wasserverlust in Silberoxyd  $\text{Ag}_2\text{O}$  übergeht; diese Umsetzung wird aber erst bei  $100^\circ$  einigermaßen vollständig; bei  $50^\circ$  getrocknetes „Silberoxyd“ enthält noch 2,3 Prozent Wasser. In viel Wasser löst sich das Silberoxyd (etwa 1 g in 3 Litern) auf unter Bildung einer farblosen Lösung von Silberhydroxyd:



Diese Silberhydroxydlösung reagiert, wie diejenige des Thalliumhydroxyds, stark alkalisch, fällt aus vielen Metallsalzen die Hydroxyde oder Oxyde der betreffenden Metalle aus und zersetzt sogar Chlornatriumlösung unter Bildung von Ätznatronlauge und unlöslichem Chlorsilber:



daher dient das Silberoxyd zur Abscheidung der stärksten Basen (z. B. Ammoniumbasen) aus ihren Halogenverbindungen.



Silber und Stickstoff.

Stickstoffsilber  $\text{AgN}_3$  ist das charakteristischste Salz der Stickwasserstoffsäure  $\text{HN}_3$  (S. 191), unlöslich und käsigt wie Chlorsilber, beim vorsichtigen Erhitzen schmelzbar, aber sogleich nach dem Zusammenschmelzen mit furchtbarer Gewalt detonierend. Auch eine Silberverbindung, welche ausser Stickstoff noch Wasserstoff enthält, das Knallsilber Berthollet's, hat ähnliche explosive Eigenschaften; man vermutet in diesem schwer analysirbaren Körper ein Silberamid  $\text{AgNH}_2$ .

Knallsilber.

Darstellung des Knallsilbers.

Wenn man Silberoxyd mit konzentriertem kaustischem Ammoniak digerirt, so verwandelt es sich in ein schwarzes, zuweilen krystallinisches Pulver, welches im höchsten Grade explosiv ist und durch bloße Reibung, durch Stoss u. dergl., in trockenem Zustande schon durch die bloße Berührung mit einer Federfahne explodirt, dabei die Gefässe, in denen es enthalten ist, zerschmetternd. Man muss deshalb bei seiner Bereitung mit grosser Vorsicht verfahren. Man erhält Knallsilber auch durch Auflösen von frisch gefälltem Chlorsilber in Ammoniak und Zusatz von reinem kaustischem Kali. Das sich auf die eine oder andere Weise ausscheidende Pulver muss auf kleine Filter verteilt werden (vgl. über Knallsilber auch S. 666).

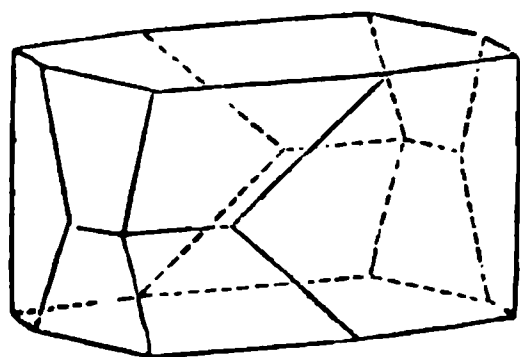
Untersalpetrigsaures Silber.

Zur Darstellung des untersalpetrigsauren Silbers (Silberhyponitrits)  $\text{AgON}=\text{NOAg}$  werden nach Kirschner 50 g hydroxylamindisulfonsaures Kalium (oximidodisulfonsaures Kalium, vergl. S. 266) mit 35 ccm Wasser aufgeköcht, in Eiswasser abgekühlt, 10 ccm eiskalte konzentrierte Natronlauge (1 : 1) vorsichtig zugefügt, nach erfolgter Reaktion 90 ccm derselben Natronlauge auf einmal zugegeben und eine halbe Stunde auf  $50^\circ$  erwärmt. Wenn sich wenig Stickoxydul mehr entwickelt, gießt man die Salzmasse in 1 Liter Wasser, giebt gelbes Quecksilberoxyd zu, so lange es sich in schwarzes Quecksilber verwandelt, saugt ab, verdünnt auf 4 Liter und fällt mit 50 prozentigem Silbernitrat. — Auch durch Reduktion von Natriumnitrit mit Natriumamalgam und Fällen der mit Salpetersäure neutralisirten, mit Quecksilberoxyd von Hydroxylamin befreiten Lösung mit Silbernitrat erhält man Silberhyponitrit, welches durch Waschen mit heissem Wasser, Lösen in eiskalter, verdünnter Salpetersäure und Ausfällen mit Ammoniak gereinigt werden kann. Das intensiv gelbe, schwer lösliche Salz (S. 181) dient zum Nachweis und zur Darstellung der untersalpetrigen Säure (S. 180); es fällt direkt heraus, wenn man eine mit Natriumacetat versetzte Silbernitratlösung mit einer ätherischen Lösung von untersalpetriger Säure schüttelt.

Silbernitrit.

Das Silbernitrit  $\text{AgNO}_2$  fällt beim Zusammenbringen warmer konzentrierter Lösungen von Silbernitrat und Natriumnitrit als weisses,

Fig. 279.



Silbernitrat.

Silbersalpeter.

krystallinisches Pulver und bildet sich auch beim Kochen von Silbernitratlösung mit Silberpulver. Es ist in heissem Wasser ziemlich leicht, aber nicht ohne Zersetzung löslich und krystallisirt aus warm bereiteten Lösungen in grossen rhombischen Prismen.

Silbernitrat oder Silbersalpeter  $\text{AgNO}_3$  erhält man durch Auflösen von chemisch reinem Silber in konzentrierter

Salpetersäure und Abdampfen der erhaltenen Lösung zur Krystallisation. Der Silbersalpeter bildet farblose, grosse, durchsichtige Krystalle des

rhombischen Systems (Fig. 279), die sich bei Gegenwart organischer Substanzen am Lichte schwärzen, und ist in Wasser leicht löslich: 100 g eiskaltes Wasser lösen 122 g, 100 g heißes Wasser 1110 g Silbernitrat; 100 ccm heißen Weingeists lösen 25 g des Salzes.

Seine Lösungen machen auf der Haut schwarze, bleibende Flecken, indem das in die tierischen Gewebe eindringende Salz durch dieselben reduziert wird und metallisches Silber sich ausscheidet. Aus demselben Grunde schwärzt es auch bei innerlichem Gebrauche die Haut (mitunter auch die Zähne) allmählich und gleichmäßig, was in ärztlicher Beziehung wohl zu beachten ist; bei einem Gesamtverbrauch von 15 bis 30 g Silbernitrat kann Argyrie eintreten, d. h. eine schiefergraue bis blauschwarze Färbung namentlich der dem Lichte ausgesetzten Körperteile. Die Argyrie ist nicht heilbar.

Das salpetersaure Silber besitzt das spezifische Gewicht 4,33 und schmilzt bereits bei 198°; das geschmolzene Salz führt wegen seiner Ätzwirkungen auch den Namen Höllenstein (*Lapis infernalis*).

Schwefelsilber  $\text{Ag}_2\text{S}$  findet sich als Silberglanz, ein im regulären System krystallisirendes Mineral von vollkommenem Metallglanze und schwärzlichgrauer Farbe, kommt auch amorph als Silberschwärze vor. Künstlich erhält man es durch Zusammenschmelzen von Schwefel und Silber, oder als schwarzen Niederschlag durch Fällen einer Auflösung eines Silbersalzes durch Schwefelwasserstoffgas. Auch metallisches Silber zersetzt Schwefelwasserstoff schon in der Kälte; hierauf beruht die Schwärzung des Silbers in schwefelwasserstoffhaltiger Luft und beim Kochen von schwefelhaltigen Speisen, z. B. Eiern in Silbergefäßen. Einen derartigen schwarzen Überzug von Schwefelsilber erzeugt man auf silbernen Schmuckgegenständen mitunter auch künstlich durch Eintauchen in eine Lösung von Schwefelleber (S. 486); solche geschwärzten Sachen werden von Laien unrichtiger Weise als „oxydirtes Silber“ bezeichnet. Schwefelsilber ist, im Gegensatze zu den Schwefelverbindungen der eigentlichen Edelmetalle und des Quecksilbers, in Salpetersäure leicht löslich.

Schwefelsilber.

Salzartige Verbindungen (Sulfosalze) von Schwefelsilber mit Schwefelarsen und Schwefelantimon kommen in der Natur als Rotgültigerz vor. Ein dem Silbersuperoxyd entsprechendes höheres Sulfid  $\text{Ag}_3\text{S}_2$  wird als sammetbraunes amorphes Pulver erhalten, wenn man eine Lösung von Silbernitrat in Benzonitril mit einer Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff versetzt (Hantzsch). Beim Erhitzen schmilzt es unter Blasenwerfen zu einer roten Flüssigkeit.

Rotgültigerz.

Silbersulfid  $\text{Ag}_2\text{S}$  ist ein weißer, in Wasser und in schwefliger Säure fast ganz unlöslicher Niederschlag und zersetzt sich schon bei 100°.

Silbersulfid.

Silbersulfat  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  erhält man durch Lösen von Silber in heißer konzentrierter Schwefelsäure und Abrauchen der überschüssigen Schwefelsäure; es verträgt sehr hohe Temperatur, besitzt das spezifische Gewicht 5,41 und bildet kleine, glänzende Krystalle des rhombischen Systems, die sich in Wasser ziemlich schwer auflösen (100 g Wasser nehmen in der Kälte nur 0,5 g, in der Hitze 1,45 g Silbersulfat auf).

Silbersulfat.



Silber-  
subchlorür.

Ein dem violetten Kaliumsubchlorür  $K_2Cl$  und dem Natriumsubchlorür  $Na_2Cl$  (vgl. S. 488 und 511) entsprechendes Silbersubchlorür  $Ag_2Cl$  ebenfalls von dunkler, violetter bis schwarzer Farbe, bildet sich bei der Einwirkung oxydirender Metallchloride auf Blattsilber, aus weißem Chlorsilber unter dem Einflusse des Lichtes und aus Silbersubfluorür  $Ag_2F$  durch Umsetzung mit Chlorkohlenstoff oder Chlorphosphor; es ist noch nicht in reinem Zustande erhalten worden.

Chlorsilber.

Chlorsilber  $AgCl$  kommt im Mineralreiche als Hornsilber oder Silberhornerz in Würfeln und davon abgeleiteten Formen krystallisirt vor, oder bildet auch wohl derbe, durchscheinende, perlgraue bis blafsblaue Massen. Auch im Meerwasser ist eine freilich sehr geringe Menge von Chlorsilber in aufgelöstem Zustande enthalten. Das Chlorsilber besitzt das specifische Gewicht 5,5; durch Fällung eines Silbersalzes mit Chlorwasserstoffsäure dargestellt, ist es ein käsiger, weißer Niederschlag, der sich beim Trocknen in ein weißes Pulver verwandelt. Dem Lichte, namentlich dem Sonnenlichte ausgesetzt, wird es durch teilweise Reduktion schnell violett und endlich schwarz. Von dieser Empfindlichkeit gegen das Licht zieht man in der Photographie Nutzen. Erhitzt, schmilzt es bei  $487^\circ$  zu einer gelben Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer gelbgrauen, zähen, hornartigen, krystallinisch-faserigen Masse erstarrt.

In Wasser ist es so gut wie unlöslich, löst sich aber leicht in Ammoniak auf; aus dieser Lösung scheidet es sich beim Verdunsten in oktaedrischen Krystallen ab; auch durch Salpetersäure wird es aus der ammoniakalischen Lösung niedergeschlagen, da es in verdünnter Salpetersäure unlöslich ist. Von konzentrirter Salzsäure wird es beim Kochen in ziemlicher Menge aufgenommen, auch in Kochsalz- und Salmiaklösung ist es etwas löslich. Es ist ferner in unterschwefligsaurem Natrium leicht löslich, indem es sich dabei in ein Doppelsalz von unterschwefligsaurem Silber-Natrium und in Chlornatrium umsetzt. Diese Auflösung kann man zur Versilberung von Eisen, Kupfer und Messing anwenden.

Durch Zink oder Eisen wird das Chlorsilber in Berührung mit salzsäurehaltigem Wasser leicht reduziert, ebenso durch Schmelzen mit kohlensaurem Kalium; in frisch gefälltem Zustande durch Kochen mit Kalilauge und Traubenzucker oder Milhzucker (S. 658).

Bromsilber.

Bromsilber  $AgBr$  wurde in Mexiko als Mineral aufgefunden, welches den Namen *Plata verde* oder grünes Silber erhielt. Es bildet kleine Krystalle des tesseraleen Systems, oder krystallinische Körner von blafs-olivengrüner Farbe. Durch Fällung eines Silbersalzes mit Bromkalium dargestellt, bildet es einen gelblichen Niederschlag, der sehr leicht zu einer gelben Masse schmelzbar ist. Es ist unlöslich in Wasser und verdünnter Salpetersäure, löslich aber in Ammoniak und in Thio-sulfaten. Am Lichte wird es durch Reduktion violett; durch Chlor wird es unter Freiwerden des Broms in Chlorsilber verwandelt.

Jodsilber  $\text{AgJ}$ , in mehreren Silbererzen Mexikos aufgefunden, bildet dünne, biegsame, perlgraue Blättchen. Künstlich, durch Fällung einer Auflösung von salpetersaurem Silber mit Jodkalium erhalten, stellt es einen gelblichweißen Niederschlag dar, der in Wasser unlöslich und in verdünnter Salpetersäure kaum löslich ist, aber auch in Ammoniak sich sehr wenig auflöst, wodurch man das Jodsilber vom Chlor- und Bromsilber unterscheiden und trennen kann. Es ist leicht schmelzbar, verändert sich am Lichte, aber nicht so rasch wie Chlorsilber, und wird durch Erhitzen im Chlorgasstrom in Chlorsilber umgesetzt. In Jodkalium löst es sich zu einem Doppelsalze auf. Das Jodsilber zeichnet sich durch eine hervorragende Beständigkeit aus. Verwandelt man z. B. ein jodsilberhaltiges Chlorsilber mit Formaldehyd und Kaliumkarbonat (S. 658) in molekulares Silber und löst dieses in Salpetersäure, so hinterbleibt alles Jodsilber in unverändertem Zustande (Vanino und Hauser).

Silbersubfluorür  $\text{Ag}_2\text{F}$  scheidet sich bei der Elektrolyse von Fluorsilber zwischen Silberelektroden an der Anode in krystallinen bronzefarbenen Blättchen ab, bildet sich auch beim Erwärmen einer konzentrierten Fluorsilberlösung mit Silberpulver; mit viel Wasser zersetzt es sich leicht wieder mit spontaner Erwärmung unter Abscheidung von metallischem Silber. Das Fluorsilber  $\text{AgF}$  ist den anderen Halogenverbindungen des Silbers ebenso unähnlich, wie z. B. das Fluorcalcium dem Chlорcalcium. Silberoxyd oder Silberkarbonat löst sich sehr leicht in Flußsäure auf und beim Abdampfen hinterbleibt das Fluorsilber als äußerst zerfließliche, in Wasser sehr leicht lösliche, bei  $435^\circ$  schmelzende Masse vom spezifischen Gewicht 5,85. Aus konzentrierter Lösung erhält man zerfließliche Krystalle von Fluorsilber mit 1 oder 2 Molekülen Krystallwasser.

Gasförmiger Phosphorwasserstoff, Arsenwasserstoff, Antimonwasserstoff fällt Silbersalzlösungen. In ganz konzentrierten Silbernitratlösungen entstehen gelbe Niederschläge von komplexer Zusammensetzung (vergleiche Arsensilbernitrat  $\text{Ag}_3\text{As}(\text{NO}_3)_3$ , S. 362), die durch Wasser unter Abscheidung von Phosphorsilber (S. 342), Arsensilber, Antimonsilber zersetzt werden. Antimonsilber von der Zusammensetzung  $\text{Ag}_3\text{Sb}$ , zuweilen auch silberreicher, kommt als silberweißer Dyskrasit oder Spießglanzsilber vom spezifischen Gewicht 9,4 bis 9,8 in der Natur vor. Über die Phosphate des Silbers ist bereits ausführlicher gesprochen worden (S. 352); dem gelben Silberphosphat  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  entspricht ein braunes Silberarseniat  $\text{Ag}_3\text{AsO}_4$ , welches aus wässerigen Arsensäurelösungen in fast schwarzen, glänzenden, regulären Krystallen herauskommt und beim Erhitzen zu einer braunen Flüssigkeit schmilzt.

Silberkarbonat  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  wird durch Fällung eines löslichen Silbersalzes mit kohlensaurem Natrium oder Kalium dargestellt und bildet ein blafsgelbes, am Lichte und bei gelindem Erwärmen durch Reduktion sich schwärzendes, in Wasser unlösliches Pulver, oder citronengelbe Nadeln. Geglüht hinterläßt es metallisches Silber.

Knallsaures Silber  $\text{AgO-N=C=C=N-O Ag}$  wird in ganz analoger Weise wie Knallquecksilber (S. 557) erhalten. Dieses Salz, noch explosiver als das

Silber und Fluor.

Silber mit Phosphor, Arsen, Antimon.

Silberkarbonat.

Knallsaures Silber.

Quecksilbersalz der Knallsäure, wird auch als Knallsilber bezeichnet und darf mit dem Knallsilber Berthollet's (S. 662) nicht verwechselt werden. Durch Kochen mit einem Molekül Chlorkalium geht das knallsaure Silber unter Abscheidung von Chlorsilber in das Doppelsalz  $C_2N_2O_2AgK$  über, welches für die Beurteilung der Konstitution der Knallsäure (S. 440 und 557) von Wichtigkeit ist.

Silber-  
silikat.

Kieselsäure und Silikate greifen das Silber in der Glühhitze bei Luftzutritt sehr leicht an unter Bildung von gelbem Silbersilikat.

Silber-  
chromat.

Das Silberchromat  $Ag_2CrO_4$  ist durch seine Unlöslichkeit in Wasser sowie in schwachen Säuren ausgezeichnet. In Ammoniak ist es löslich unter Bildung einer Verbindung  $Ag_2CrO_4 + 4NH_3$ . Das Silberchromat besitzt eine charakteristische purpurrote Farbe und dient daher zur Erkennung kleiner Mengen von Silber.

Unterschei-  
dung echt  
versilberter  
Waren von  
silberähn-  
lichen Le-  
girungen.

Um echtes Silber oder einen echten Silberüberzug auf Metallen von silberähnlichen Legierungen zu unterscheiden, bringt man auf den vorher mit Weingeist gereinigten Gegenstand einen Tropfen einer kalt gesättigten Lösung von Kaliumdichromat in Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,2. Handelt es sich um echtes Silber, so hinterbleibt nach dem Abspülen mit Wasser ein blutroter, in Ammoniak löslicher Fleck von chromsaurem Silber. Bei schwachen Versilberungen ist die Probenflüssigkeit mit dem gleichen Volumen Wasser zu verdünnen (Buchner), da sich sonst die geringe Menge von Silberchromat in der Salpetersäure wieder auflöst. Kleine Metallwaren, die auf eine meist sehr schwache Versilberung zu prüfen sind, behandelt man mit einigen Tropfen einer salpetersäurehaltigen Schwefelsäure (5 Tropfen konzentrierter Salpetersäure auf 10 ccm destillierte Schwefelsäure), welche schon in der Kälte die Silberschicht auflöst, so daß nach kurzer Zeit die Farbe der Unterlage zum Vorschein kommt. Man gießt die konzentrierte Säure ab, verdünnt sie mit dem doppelten Volumen Wasser und prüft sie auf einen Silbergehalt durch Zugabe eines Tropfens stark verdünnter (1:10) Salzsäure (Munkert).

## Kupfer, Cu.

*Synonyma: Χαλκός (chalkos, Erz); Aes cyprium, Cuprum (lat.); Venus (alchemistisch); Cuivre (franz.); Copper (engl.); Мѣдь (mjädj, russ.).*

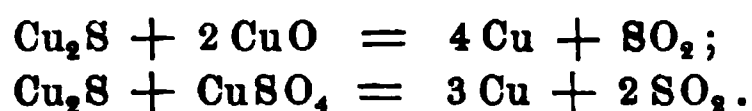
Atomgewicht Cu = 63,12. Schmelzpunkt 1057°. Spezifisches Gewicht 8,8 bis 8,9. Ein- und zweiwertig.

Vorkom-  
men.

Kupfer findet sich in der Natur gediegen an sehr verschiedenen Stellen Europas und Asiens, zuweilen in wohl ausgebildeten Würfeln und Oktaedern; die größten Massen metallischen Kupfers sind aber in den Vereinigten Staaten am Oberen See entdeckt worden. Außerdem kommt das Kupfer gebunden in Form sehr zahlreicher Erze vor, von denen die wichtigsten der Kupferkies, Buntkupfererz, Kupferglanz, Rotkupfererz und Malachit sind. Auch in Pflanzen kommt Kupfer vor, und zwar bis zu 560 mg im Kilogramm Trockensubstanz; Polycarpaea spirostylis liebt das Kupfer so, daß sie in Nordqueensland Copperplant genannt und aus ihrem Vorkommen auf die Anwesenheit von Kupfer-

ablagerungen im Boden geschlossen wird. Selbst in tierischen Substanzen (z. B. in den Austern von Cornwall) findet man nicht selten etwas Kupfer. Die roten Schwungfedern des Bananenfressers (Turaco) verbrennen mit grüner Flamme, denn ihr roter Farbstoff enthält 5,9 Prozent Kupfer.

Für die Gewinnung des Kupfers aus reichen Erzen wird ein Gewinnung. trockener, für die Verarbeitung der kupferarmen Erze ein nasser Weg eingeschlagen. Zur Verhüttung auf trockenem Wege röstet man die geschwefelten Erze, so daß ein Teil des darin enthaltenen Schwefels darin bleibt; beim reduzierenden Schmelzen mit Silikaten geht dann das Eisen als Ferrosilikat in die Schlacke, während das Kupfer wegen seiner größeren Verwandtschaft zum Schwefel sich als schweres Kupfersulfür unterhalb der geschmolzenen Schlacke glühflüssig ansammelt. Dieses rohe, meist noch viel Schwefeleisen enthaltende Kupfersulfür führt den hüttenmännischen Namen Rohstein und muß meist durch nochmaliges Rösten und reduzierendes Schmelzen mit Quarz oder Silikaten in reineres Kupfersulfür (Spurstein) übergeführt werden. Der Spurstein wird nunmehr vollständig zu Kupferoxyd abgeröstet und dieses durch Reduktion in metallisches Kupfer verwandelt. Oder man röstet das Kupfersulfür nur zur Hälfte ab und erhitzt das Reaktionsprodukt bei Luftabschluß, wobei zwischen Sulfür, Oxyd und Sulfat ähnliche Reaktionen platzgreifen, wie wir sie beim Blei (S. 643) bereits kennen gelernt haben:



Das so erhaltene Schwarzkupfer mit etwa 90 Proz. Cu wird nochmals oxydirend mit Silikaten und dann reduzierend geschmolzen, bis man das Garkupfer oder Rosettenkupfer erhält, welches weniger mit leicht oxydirbaren Metallen verunreinigt ist.

Auf nassem Wege gewinnt man metallisches Kupfer, indem man Cement-  
kupfer. die zerkleinerten und teilweise abgerösteten armen Kiese in durchfeuchtetem Zustande der Oxydation an der Luft überläßt. Es bilden sich Ferrisulfatlaugen, welche die Lösung des Kupfers begünstigen. Man fällt das Kupfer aus den Laugen durch Eisenabfälle (Cementkupfer) und benutzt die so entstehenden Ferrosulfatlösungen nach der Oxydation an der Luft immer wieder zur Extraktion der rottenden Kiese.

Die Reindarstellung des Kupfers geschieht ganz ähnlich wie diejenige des Silbers (S. 657) auf elektrolytischem Wege. Man geht Rein-  
darstellung. zweckmäßig bei dem elektrolytischen Prozesse von einem nach hüttenmännischem Verfahren bereits möglichst vollkommen gereinigten Metall aus, also besser von Garkupfer als von Schwarzkupfer, gießt es in große Platten, welche mehrere Doppelcentner schwer sind, hängt diese als Anoden in eine Kupfervitriollösung und drückt das Metall durch

den Strom an die Kathode hinüber (vgl. S. 106 und Schlusskapitel), welche aus ganz dünnem, eingefettetem Kupferblech besteht. Die sich hier bildenden Kupferplatten können nach dem Herausheben von den dünnen Kupferblechen abgelöst werden und sind nun ganz rein. Silber, Gold, Kupfersulfür, Antimon, Zinn, Wismut fallen als schwarzer Anodenschlamm zu Boden. Arsen geht teilweise als Arsensäure in Lösung; das Bad, welchem zur wohlfeilen Erhöhung der Leitfähigkeit große Mengen von Ferrisulfat zugegeben werden (Laugen von der nassen Kupfererzverarbeitung), wird von Zeit zu Zeit abgelassen und aufgeköcht, wobei Ferriarseniat ausfällt; das so gereinigte Bad kann dann weiter benutzt werden.

Physikalische Eigenschaften.

Das Kupfer ist ein Metall von sehr charakteristischer Farbe, die gewöhnlich kupferrot genannt wird, aber verschiedene Nuancen zeigt. So ist die Farbe des auf galvanoplastischem Wege abgeschiedenen Kupfers anfänglich hell fleischrot, wird aber allmählich dunkler. Es hat vollkommenen Metallglanz, ist sehr politurfähig und bei einem hohen Grade von Festigkeit sehr geschmeidig; es läßt sich hämmern, auswalzen und zu Drähten ausziehen, die eine sehr große Zähigkeit besitzen; während z. B. ein 2 mm dicker Bleidraht schon bei einer Belastung von 9 kg reißt, reißt ein ebenso dicker Kupferdraht erst bei einer Belastung von 140 kg. Es gehört zu den strengflüssigen Metallen, denn es schmilzt erst bei 1057°. Beim Schmelzen absorbiert das Kupfer verschiedene Gase (Wasserstoff, Kohlenoxyd, Schwefeldioxyd) und giebt sie beim Erkalten unter Spratzen wieder ab.

Chemische Eigenschaften.

An trockener Luft ziemlich beständig, oxydirt es sich an feuchter an der Oberfläche ziemlich rasch, indem es sich mit einem grünen Überzuge, dem sogenannten Grünspan (basisch-kohlensaurem Kupfer) bedeckt. Diese Oxydation wird durch die Gegenwart saurer Dämpfe sehr beschleunigt. Wird es an der Luft zum Glühen erhitzt, so oxydirt es sich ebenfalls und überzieht sich mit einer braunschwarzen, in Schuppen abspringenden Rinde: dem sogenannten Kupferhammerschlag, einem Gemenge von Kupferoxydul und Kupferoxyd.

Da alle löslichen Verbindungen des Kupfers einen sehr unangenehmen Geschmack besitzen, so ist es für die häusliche Verwendung des Kupfers wichtig, zu wissen, daß die Oxydation des Kupfers an der Luft durch organische Säuren, durch Fette und fette Öle, durch Ammoniak und durch verdünnte Alkalien sehr befördert wird; auch kochsalzhaltiges Wasser greift das Kupfer rasch an. Kupferlegierungen werden von den genannten Körpern ebenfalls angegriffen. Die Gegenwart der atmosphärischen Luft ist aber dabei notwendig und hieraus erklärt es sich, warum Milch, Bier, Wein, Fleischbrühe, Fett, Gelées und dergleichen kupferhaltig werden, wenn sie in Kupfergeschirren aufbewahrt werden, während, wenn darin die Stoffe bei abgehaltener Luft gekocht werden, sie kein oder nur spurenweise Kupfer aufnehmen.

Das Kupfer zersetzt das Wasser, auch bei Gegenwart von Säuren, weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch beim Kochen; auch in Weißglühhitze nur sehr wenig. Es ist in verdünnter Schwefelsäure nicht

löslich; konzentrierte löst es unter Entwicklung von Schwefeldioxyd zu schwefelsaurem Kupfer, Salpetersäure zu salpetersaurem Kupfer unter Entwicklung von Stickoxydgas; Chlorwasserstoffsäure, namentlich bei Gegenwart von Platin, zu Kupferchlorür unter Entwicklung von Wasserstoffgas. Bei Luftzutritt ist es auch in kaustischem Ammoniak mit blauer Farbe löslich. Es bildet sich dabei salpetrigsaures Kupfer-Ammonium und salpetrigsaures Ammonium. Mit Chlor verbindet es sich, ebenso auch mit Schwefel in der Hitze, unter Feuererscheinung.

Lösliche Kupfersalze können in größeren Dosen Erbrechen erzeugen und giftig wirken, die tödliche Dosis liegt aber sehr hoch: ein erwachsener Mensch ist noch nach der Aufnahme von 150 g Kupfervitriol, ein Kind von 4½ Jahren nach Aufnahme von 16 g Kupfervitriol wieder genesen. Die andauernde Resorption kleinerer Kupfermengen kann bei Kupferarbeitern eine Grünfärbung der Haare und der Zähne veranlassen, ist aber ohne Einfluss auf das körperliche Befinden; eine chronische Kupfervergiftung kommt bei Menschen überhaupt nicht vor; die Furcht vor kupferhaltigen Nahrungsmitteln ist daher zweifellos übertrieben. Zu beanstanden ist indessen ein direkter Zusatz von Kupfersalzen zu Nahrungsmitteln, wie er beim Brote zur Erhöhung der Backfähigkeit vorkommen soll, und das zur Erhöhung der Keimfähigkeit mit Kupfervitriollösung eingesprengte Saatgetreide darf nicht etwa nachträglich zu Nahrungszwecken in den Handel gebracht werden.

Physiologische Wirkung.

Im Jahre 1888 betrug die Weltproduktion an Kupfer 275 000 t, im Jahre 1893 304 000 t: die Zunahme der Produktion ist namentlich auf Rechnung des ständig wachsenden Konsums von Kupfer für elektrische Leitungen, Kabel, Dynamomaschinen zu setzen. Das Kupfer leitet von allen Gebrauchsmetallen den elektrischen Strom und die Wärme bei weitem am besten.

Statistisches.

Für das Wärmeleitungsvermögen des Kupfers und einiger anderer Metalle sind die Mittelwerte aus den Zahlen verschiedener Beobachter folgende:

Kupfer . . . . .	0,918	Zink . . . . .	0,292
Eisen (unrein) . . . .	0,156	Zinn . . . . .	0,150
Stahl . . . . .	0,062 bis 0,111	Blei . . . . .	0,079.

Für den Temperaturkoeffizienten ergibt sich aus den Versuchen von Lorenz, Mitchell, Chwolson, Quick, Stewart und Hagström:

Kupfer . . . . .	$\alpha = + 0,000\,167$
Eisen . . . . .	$\alpha = - 0,001\,011.$

Der Preis des Kupfers betrug 1855 für 100 kg 235 Mark, im Jahre 1897 rund 100 Mark, stieg fast auf das Doppelte und ist jetzt 155 Mark. Im Jahre 1898 war die Weltproduktion 428 000 t. Da das elektrolytische Kupfer infolge seiner Reinheit den Strom doppelt so gut leitet als ordinäres Garkupfer, so war eine Zeit lang der Preis des reinen Kupfers außerordentlich viel höher als derjenige des gewöhnlichen; jetzt hat sich aber diese Differenz infolge der zahlreichen Anlagen für elektrolytische Kupferreinigung wieder ziemlich vollständig ausgeglichen und reines Kupfer wird in steigendem Maße an Stelle des ordinären verwandt. Ein großer Teil des Kupfers, der nicht direkt als Kupferdraht, Kupferblech, zu Geräten, Kochgeschirren, Münzen verbraucht wird, findet in Form von Legierungen Verwendung. Die Bereitung des Messings mit Hülfe von Galmei (S. 549) war schon im Altertum den Griechen bekannt.



Kupferlegierungen.

Die Legierungen des Kupfers zeichnen sich meist durch vorzügliche metallurgische Eigenschaften (Festigkeit, Härte, Zähigkeit, Politurfähigkeit, Gießbarkeit, Dehnbarkeit), sowie durch schöne, goldähnliche Färbung aus. Bei den billigen und leicht gießbaren Kupferzinklegierungen unterscheidet man Rotgufs (Tombak) mit höchstens 18 Prozent Zink von dem Gelbgufs (Messing) mit 18 bis 50 Prozent Zink; das gegen Seewasser widerstandsfähige Muntzmetall enthält 60 Prozent Kupfer neben 40 Prozent Zink. Kupferamalgam ist eine plastische Masse, die von Zahnärzten zum Plombiren der Zähne angewendet wird. Eine zinkhaltige Eisenlegierung des Kupfers ist das Deltametall (durch Zusammenschmelzen von Stahlabfällen unter Zusatz von 0,05 bis 0,1 Prozent Aluminium in Form von Ferroaluminium erhält man den blasenfreien Mitisgufs). Die Legierung der Nickelmünzen (mit 75 Prozent Kupfer) ist bereits besprochen (S. 608). Packfong und Neusilber (Argentan) sind Legierungen von Kupfer, Zink und Nickel; Alfenide ist eine Legierung, die zwar aus denselben Bestandteilen, aber in anderen Gewichtsverhältnissen besteht. China-silber oder Christoflemetall ist versilbertes Argentan. Legierungen von Aluminium mit Kupfer (Stahlbronze) sind durch große Härte und Zähigkeit ausgezeichnet. Eine hellgelbe Legierung von 10 Prozent Aluminium und 90 Prozent Kupfer findet daher zur Herstellung von astronomischen und geodätischen Instrumenten, von Tischgeräten, Dessertmessern u. s. w. Anwendung. Auch für den Kanonengufs hat man Aluminiumbronze anzuwenden versucht.

Mangankupfer, auf Zusatz von Zink Manganbronze genannt, wird an Stelle des Neusilbers verwandt. Zu den edelsten Legierungen des Kupfers gehören die Kupferzinnlegierungen, welche als Bronzen im engeren Sinne bezeichnet werden. Geschützbronze enthält 9 bis 10 Prozent Zinn, Glockenmetall 20 bis 25 Prozent Zinn, Spiegelbronze 32 Prozent Zinn. Der Statuenbronze wird zur Erniedrigung des Schmelzpunktes Zink zugesetzt; auch Münzenbronze, Similigold, Talmigold enthalten Kupfer, Zinn und Zink. Zur Erhöhung der Festigkeit setzt man den Bronzen Phosphorkupfer oder Phosphorzinn zu und erhält so die Phosphorbronze, welche zwar nur geringen Phosphorgehalt besitzt, aber stets völlig oxydfrei ist und ähnlich der Manganbronze zu Maschinenteilen Verwendung findet, bei denen es auf besondere Festigkeit ankommt. Arsenhaltige Kupferlegierungen sind bereits S. 355 erwähnt, die Spiegelmetalle bei Silber abgehandelt (S. 660). Mit Silicium legirt man das Kupfer, um es zu Leitungsdrähten verwenden zu können, welche mechanisch sehr stark in Anspruch genommen werden (wie z. B. die oberen Zuführungsdrähte der üblichen elektrischen Straßenbahnen mit Schleifkontakt). Der Siliciumgehalt vermindert die Leitfähigkeit des Kupfers freilich auch, aber doch nicht in dem Grade, wie ein Zusatz fremder Metalle, und die Zunahme an Festigkeit und Härte, die man dem Siliciumzusatz verdankt, ist eine



aufserordentliche. Mit Silber läßt sich das Kupfer in allen Verhältnissen zusammenschmelzen. Diese Legierungen sind bis zu  $\frac{1}{8}$  Kupfergehalt weiß, bei mehr Kupfer aber rötlich. Die für Münzen und Silbergeräte angewendeten Legierungen des Silbers mit Kupfer müssen einen bestimmten Gehalt an Silber haben, der in den verschiedenen Kulturländern gesetzlich geregelt ist. Der Silbergehalt dieser Kupferlegierungen wird meist in Tausendsteln angegeben. Unsere deutschen silbernen Scheidemünzen enthalten  $\frac{900}{1000}$  Silber und  $\frac{100}{1000}$  Kupfer (über ihr Gewicht siehe bei Gold). Man erteilt den Silberkupferlegierungen das Ansehen reinen Silbers und einen höheren Glanz durch das sogenannte Weifssieden. Dieses besteht darin, daß man die Legierung bis zur Rotglut erhitzt, wobei sich das Kupfer oberflächlich oxydirt, und sie hierauf mit verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure kocht, wobei Kupferoxyd sich auflöst. Die matte Silberfläche wird dann durch Poliren wieder glänzend gemacht.

Bei dem hohen Preise des Kupfers hat neuerdings auch die Industrie der Bimetalle eine steigende Bedeutung gewonnen. Eine einseitig oder beiderseitig mit einer Kupferschicht überzogene Eisenplatte wird zum Blech ausgewalzt, welches nun die vorteilhaften Eigenschaften des Kupfers mit der Festigkeit des Eisens verbindet. Auch mit Messing- und Nickelüberzügen werden solche Bimetalle hergestellt.

Kupferoxydul  $\text{Cu}_2\text{O} = 142,12$  kommt als Rotkupfererz in cochenille- bis karminroten, zuweilen durchscheinenden Oktaedern des regulären Systems, oder in derbkörnigen Massen vor, und ist eines der vorzüglichsten, aber zugleich selteneren Kupfererze.

Man erhält es am einfachsten durch Schmelzen von Kupferchlorür mit kohlensaurem Natrium und Auslaugen der geschmolzenen Masse, wobei das gebildete Chlornatrium sich auflöst und Kupferoxydul zurückbleibt. Von hellerer, schönerer, ziegelroter Farbe erhält man es, wenn man Zucker in einer Auflösung von Kupfervitriol löst, zum Sieden erhitzt und nun kaustisches Kali im Überschusse zusetzt. Durch die reduzierende Wirkung der alkalischen Zuckerlösung wird dabei dem Kupferoxyd ein Teil seines Sauerstoffs entzogen, und es wird Kupferoxydul als schön rotes Pulver ausgeschieden. Verdünnte Schwefelsäure, Salpetersäure oder Phosphorsäure zersetzen es unter Abscheidung metallischen Kupfers.

Auch Kupferoxyd  $\text{CuO} = 79,00$  kommt, wenngleich selten vollkommen rein, als Kupferschwärze in der Natur vor. Es bildet sich beim Glühen von Kupferhydroxyd, Kupferkarbonat, Kupfernitrat als schweres, sammetschwarzes, in Wasser unlösliches, hygroskopisches Pulver, in kompakteren Massen durch Glühen von entfetteten Kupferdrehspänen an der Luft oder besser im Sauerstoffstrome. Durch Kohle oder Wasserstoffgas wird es in der Hitze außerordentlich leicht zu Metall reduziert; wenn man daher organische Substanzen mit Kupferoxyd glüht, so verwandelt der Sauerstoff des Kupferoxyds den Kohlenstoff der organischen Substanzen in Kohlensäure und ihren Wasserstoff in Wasser. Ist genug Kupferoxyd vorhanden, so kann auf diese Weise die organische Substanz vollkommen verbrannt, d. h. in Kohlensäure

und Wasser verwandelt werden. Hierauf beruht die Anwendung des Kupferoxyds zur Analyse organischer Körper (Elementaranalyse). Es liefert mit Säuren die Cupri- oder Kupferoxydsalze. In jenen Säuren, mit denen es lösliche Salze bildet, löst es sich ohne Schwierigkeit auf.

Kupfer-  
wasserstoff.

Reduziert man Kupferoxyd mit Wasserstoff und läßt im Wasserstoffstrome erkalten, so ist das erhaltene Metall stets wasserstoffhaltig. Als eine Verbindung von Kupfer und Wasserstoff nach konstanten Verhältnissen von der Zusammensetzung  $\text{CuH}$  betrachtet man einen gelben, amorphen, bald braun werdenden Niederschlag, der entsteht, wenn man eine Kupfervitriollösung mit unterphosphoriger Säure erwärmt. Schon bei  $+60^\circ$  zerfällt dieser Niederschlag in Kupfer und Wasserstoffgas.

Kupfer-  
hydroxydul.

Kupferhydroxydul (Cuprohydroxyd)  $\text{CuOH}$  bildet sich bei der Reduktion alkalischer Kupferlösungen in der Kälte und beim Behandeln von Kupferchlorür mit ätzenden oder kohlensauren Alkalien in Gestalt eines lehmgelben bis pomeranzengelben Pulvers, welches beim Trocknen an der Luft blau wird, indem es sich in Cuprihydroxyd verwandelt.

Kupfer-  
hydroxyd.

Kupferhydroxyd (Cuprihydroxyd)  $\text{Cu(OH)}_2$  wird durch Fällen eines löslichen Kupferoxydsalzes mit Kali in Gestalt eines blaugrünen Niederschlages erhalten, der, bei mäßiger Wärme getrocknet, ein blaugrünes Pulver darstellt. Bis über  $100^\circ$  erhitzt, verliert es Wasser und wird zu schwarzem Oxyd. Auch beim Erhitzen der Flüssigkeit, in welcher der Niederschlag von Kupferhydroxyd suspendiert ist, geht es in schwarzes Kupferoxyd über. War aber das Kupferhydroxyd aus einer Lösung durch Kali oder Natron gefällt worden, der man vorher etwas Ammoniak oder ein Ammoniaksalz zugesetzt hatte, so geht es beim Kochen mit Wasser nicht in schwarzes Kupferoxyd über. Das Kupferhydroxyd löst sich sehr leicht in Säuren, auch in Ammoniak löst es sich mit intensiv blauer Farbe auf.

Nitro-  
kupfer.  
Cuprinitrit.

Die Darstellung des Nitrokupfers  $\text{Cu}_2\text{NO}_2$  aus Kupferpulver mit Stickstoffdioxyd wurde bereits auf Seite 173 beschrieben. Bei der Einwirkung von Luft und Ammoniak auf metallisches Kupfer bildet sich salpetrigsaures Kupfer-Ammoniak, welches in blauvioletten Prismen krystallisiert, und beim Trocknen in das sehr zersetzliche Cuprinitrit  $\text{Cu(NO}_2)_2$  übergeht.

Cuprinitrat.

Cuprinitrat (salpetersaures Kupfer, Kupfernitrat)  $\text{Cu(NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  wird durch Auflösen von Kupfer in Salpetersäure und Abdampfen zur Krystallisation gewonnen. Es bildet blaue, säulenförmige Krystalle, ist in Wasser mit blauer Farbe löslich und schmilzt schon bei  $26^\circ$  in seinem Krystallwasser unter Abscheidung des wasserärmeren Salzes  $\text{Cu(NO}_3)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Dieses wasserärmere Salz schmilzt bei  $115^\circ$ , verliert beim stärkeren Erhitzen Salpetersäure und läßt Kupferoxyd zurück.

Kupfer-  
glanz.

Kupfersulfür (Cuprosulfid)  $\text{Cu}_2\text{S}$  findet sich in der Natur als Kupferglanz in blauschwarzen, metallglänzenden Krystallen des rhombischen Systems. Künstlich erhält man diese Verbindung durch

Verbrennen von Kupfer in Schwefeldampf. Verbindungen des Kupfersulfürs mit Anderthalb-Schwefeleisen sind der Kupferkies, ein in messinggelben Tetraedern krystallisirendes, oder auch wohl derbes, sehr häufig vorkommendes Mineral von der Formel  $6\text{Cu}_2\text{S} + \text{Fe}_2\text{S}_3$ , und das Buntkupfererz, welches kupferrote bis tombakgelbe, zuweilen bunt angelaufene Krystalle des regulären Systems bildet, und nach der Formel  $3\text{Cu}_2\text{S} + \text{Fe}_2\text{S}_3$  zusammengesetzt ist.

Kupferkies  
und Bunt-  
kupfererz.

Kupfersulfid (Cuprisulfid)  $\text{CuS}$  findet sich ebenfalls im Mineralreiche als Kupferindig, in indigo- bis schwarzblauen Krystallen des hexagonalen Systems. Künstlich als schwarzen Niederschlag erhält man es durch Fällen einer Kupferlösung mit Schwefelwasserstoff. Dieser Niederschlag oxydirt sich an der Luft sehr rasch, beim Erhitzen unter Luftabschluß geht er in Kupfersulfür über.

Schwefel-  
kupfer :  
 $\text{CuS}$ ,  
Kupfer-  
indig.

Schwefelsaures Kupfer (Cuprisulfat, Kupfervitriol, blauer Vitriol)  $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ . Geringe Mengen von schwefelsaurem Kupfer finden sich in der Natur durch Oxydation von Kupferkiesen, namentlich in alten Grubenbauten, als sekundäres Erzeugnis entstanden. In Gruben, welche schwefelkupferhaltige Erze führen, bildet sich durch Oxydation der letzteren an der Luft schwefelsaures Kupfer, welches von dem Grubenwasser aufgelöst wird. Solches mit Kupfervitriol mehr oder weniger gesättigtes Wasser führt den Namen Cementwasser (vergl. oben bei Cementkupfer). Reines schwefelsaures Kupfer erhält man durch Auflösen von chemisch reinem Kupfer in konzentrierter Schwefelsäure (S. 241) und Krystallisation aus Wasser.

Schwefel-  
saures  
Kupfer.

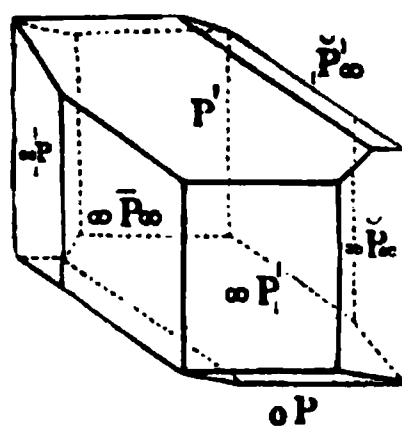
Cement-  
wasser.

*Specificisches Gewicht von Kupfervitriollösungen.*

Proz. $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$	Spec. Gew.	Proz. $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$	Spec. Gew.	Proz. $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$	Spec. Gew.
1	1,007	10	1,069	20	1,152
5	1,033	15	1,114	25	1,193

Es stellt große, wohlausgebildete, hellblaue, durchsichtige, glänzende Krystalle des klinorhombischen Systems dar (Figur 280), die an der Luft oberflächlich verwittern. 100 g Wasser lösen bei Zimmertemperatur kaum 40 g, in der Siedehitze über 200 g Kupfervitriol. Beim vorsichtigen Erhitzen verliert das Salz zuerst 4 Moleküle Krystallwasser, dann bei stärkerem Erhitzen auch das letzte, und ist dann in ein weißes Pulver verwandelt, welches aber an der Luft, indem es daraus allmählich Wasser aufnimmt, wieder blau wird. Auch in wasserhaltigem Weingeist wird es blau; es beruht hierauf eine Methode, den Weingeist auf einen etwaigen Wassergehalt zu prüfen. Beim starken Glühen wird das Salz vollständig

Fig. 280.



Kupfervitriol.

zersetzt, es entweicht Schwefeldioxyd und Sauerstoff, und Kupferoxyd bleibt zurück.

Mit den schwefelsauren Salzen der Alkalimetalle giebt der Kupfervitriol hellblaue, krystallisirbare Doppelsalze, welche den entsprechenden Magnesium- und Zinkdoppelsalzen isomorph sind und wie diese 6 Moleküle Krystallwasser enthalten.

Schwefel-  
saures  
Kupfer-  
oxyd-Am-  
moniak.

Cupriammoniumsulfat (schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak). Löst man neutrales schwefelsaures Kupfer in kaustischem Ammoniak auf, so erhält man eine tief lasurblau gefärbte Lösung, aus der beim Vermischen mit Weingeist allmählich dunkelblaue, säulenförmige Krystalle herausfallen, deren Formel  $\text{CuSO}_4 + 4\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$  ist. Auf  $150^\circ$  erhitzt, verliert dieses Salz Wasser und 2 Moleküle Ammoniak und hat dann die Zusammensetzung  $\text{CuSO}_4 + 2\text{NH}_3$ . Die letztere Verbindung betrachtet man als Ammoniumsulfat, in welchem zwei Atome Wasserstoff durch das zweiwertige Kupferatom ersetzt sind:



Basisch-  
schwefel-  
saures  
Kupfer-  
Ammoniak

löst Pflanzenzellstoff auf.

Basisch-schwefelsaures Kupfer-Ammoniak. Wenn man eine Auflösung von Kupfervitriol mit so viel Kali versetzt, daß der entstehende Niederschlag sich nicht weiter vermehrt, die Flüssigkeit aber noch nicht alkalisch reagiert, so erhält man basisch-schwefelsaures Kupfer von verschiedener Zusammensetzung als blaugrünen Niederschlag, der getrocknet ein apfelgrünes Pulver darstellt. Dieses Salz, in Ammoniak aufgelöst, giebt damit basisch-schwefelsaures Kupfer-Ammoniak. Die ammoniakalische Lösung dieses Salzes hat die merkwürdige Eigenschaft, Pflanzenzellstoff, Baumwolle, Papier, Leinwand, zu einer schleimigen blauen Flüssigkeit zu lösen. Dieselbe Eigenschaft besitzt übrigens auch eine Auflösung des Kupferhydroxydes in Ammoniak (Kupferoxyd-Ammoniak), und am wirksamsten in dieser Beziehung ist eine Auflösung jenes Hydroxydes, welches aus einer vorher mit Ammoniak versetzten Kupferlösung gefällt war.

Kupfer-  
chlorür.

Kupferchlorür (Cuprochlorid)  $\text{CuCl}$  bildet sich unter Erglühen beim Zusammenbringen von Kupferpulver mit trockenem Chlorgase, durch Einwirkung von Chlorwasserstoffgas auf Kupfer bei  $200^\circ$  oder durch Reduktion von Kupfersalzen mit unterphosphoriger Säure oder mit schwefliger Säure bei Gegenwart von Salzsäure.

42 g krystallisiertes Kupferchlorid und 35 g entfettete Kupferspäne werden mit 100 ccm heißem Wasser übergossen, 200 ccm rohe Salzsäure (spezifisches Gewicht 1,175) zugegeben und in einem Kolben mit aufgesetztem kleinem Trichter im gelinden Sieden erhalten, bis die anfangs ganz dunkle Flüssigkeit nahezu farblos geworden ist. Die Vollendung der Reaktion läßt sich wesentlich beschleunigen, wenn man etwas feuchtes Kupferpulver zufügt, wie es durch Fällen von Kupfervitriollösung mit Zinkstaub erhalten wird. Die farblose Flüssigkeit wird von dem überschüssigen Kupfer in einen hohen, mit kaltem destillirtem Wasser gefüllten Cylinder abgegossen, das käsige gefällte Chlorür sofort nach dem Absitzen dekantirt, schnell abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

Das Kupferchlorür ist dem Quecksilberchlorür (S. 555), Thalliumchlorür (S. 577), Chlorsilber (S. 664) außerordentlich ähnlich. Es stellt ein weißes Krystallpulver dar, welches sich im Sonnenlichte

schmutzig violett färbt; aus Salzsäure krystallisirt es in weissen, wohl-  
ausgebildeten Tetraedern. Etwas unter der Glühhitze schmilzt es und  
gesteht beim Erkalten zu einer bräunlichgelben Masse. Noch stärker  
erhitzt, verflüchtigt es sich. In Wasser ist es unlöslich, löslich dagegen  
in konzentrierter Salzsäure. An der Luft wird es allmählich grün und  
feucht; wird es bis auf 100° erhitzt, so nimmt es Sauerstoff auf und  
verwandelt sich in Kupferoxychlorid  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2\text{O}$ , welches aber bei  
etwa 400° den Sauerstoff wieder abgibt und in Kupferchlorür zurück-  
verwandelt wird. Man hat versucht, hierauf eine Methode der Ge-  
winnung des Sauerstoffgases zu gründen.

Das Kupferchlorid (Cuprichlorid)  $\text{CuCl}_2$ , durch Lösen von <sup>Kupfer-  
chlorid.</sup> Kupferoxyd in Salzsäure oder von Kupfer in Königswasser, Abdampfen  
zur Trockne und Erhitzen auf 100 bis 110° erhalten, bildet in wasser-  
freiem Zustande eine braungelbe, schmelzbare, ätzend metallisch  
schmeckende Masse, welche sich beim Glühen unter Entweichen von  
Chlor in Kupferchlorür verwandelt. An der Luft wird es, indem es  
Wasser anzieht, grün und zerfließt zu einer grünen Flüssigkeit. Es  
ist in Wasser leicht mit grüner Farbe löslich und krystallisirt beim  
Verdampfen der wässerigen Lösung in langen, rechtwinkligen, vier-  
seitigen Säulen:  $\text{CuCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Beim Erhitzen verlieren die Kry-  
stalle ihr Wasser und werden braun. Es löst sich auch in Weingeist  
und Äther.

*Specifisches Gewicht von Kupferchloridlösungen.*

Proz. $\text{CuCl}_2$ . . . . .	10	20	30	40
Spec. Gew. . . . .	1,092	1,222	1,362	1,528.

Ein wasserhaltiges Kupferoxychlorid  $\text{Cl-Cu-O-Cu-OH} + \text{H}_2\text{O}$  ist <sup>Atakamit.</sup> der Atakamit, ein namentlich in Chile und Peru vorkommendes seltenes  
Kupfererz, welches rhombische Krystalle von smaragdgrüner Farbe, zuweilen  
von außerordentlicher Schönheit bildet. Auch künstlich wurde es dargestellt  
durch Befeuchten von der Luft dargebotenem Kupferblech mit wässriger  
Salzsäure oder Salmiaklösung, und kam als Braunschweiger Grün in <sup>Braun-  
schweiger  
Grün.</sup> den Handel.

Cuprojodid (Kupferjodür)  $\text{CuJ}$ , aus Kupfervitriol mit Jodkalium <sup>Kupfer-  
jodür.</sup> und schwefliger Säure (S. 307) gewonnen, stellt ein bräunlich weisses Pulver  
dar, welches in der Hitze zu einer braunen Masse schmilzt.

Mit Phosphor läßt sich das Kupfer in beliebigen Verhältnissen zu- <sup>Kupfer und  
Phosphor.</sup> sammenschmelzen. Ein Phosphorkupfer mit einem Gehalte bis zu  
16 Prozent Phosphor erhält man auch durch Glühen von Kupfer mit Kohle  
und Metaphosphorsäure oder mit Kohle und Calciumphosphat unter Zusatz  
von Quarzpulver; es dient zur Herstellung der Phosphorbronze (S. 670).

Kupferphosphat  $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  erhält man durch Fällung <sup>Kupfer-  
phosphat.</sup> eines löslichen Kupfersalzes mit gewöhnlichem phosphorsaurem Natrium  
als blaugrünes Pulver. Einige Kupferphosphate von anderer Zusammen-  
setzung kommen im Mineralreiche krystallisirt vor: der Libethenit,  
Phosphorocalcit, Trombolith. Der Olivenit ist eine Verbindung  
von phosphorsaurem Kupfer mit arsensaurem Kupfer.

Arsenig-  
saures  
Kupfer.

Arsenigsaures Kupfer  $\text{HCuAsO}_3$  scheidet sich als grüner Niederschlag ab, wenn man die Lösung eines Kupfersalzes mit arsenigsaurem Kalium oder Natrium vermischt. Es kommt unter dem Namen Scheele'sches Grün in den Handel und wird in der Ölmalerei gebraucht.

Acetylen-  
kupfer.

Ein Carbid des Kupfers, das Acetylenkupfer, wird durch Fällen ammoniakalischer Kupferoxydullösung mit Acetylen gas erhalten (S. 414, 418, 678). Ganz frisch dargestellt und rasch im Vakuum getrocknet ist es explosiv und entspricht je nach den Darstellungsbedingungen der Formel  $\text{Cu-C}\equiv\text{C-H}$  oder der Formel  $\text{Cu-C}\equiv\text{C-Cu}$ . An der Luft ist es sehr leicht veränderlich und geht in polymere Produkte über, welche nicht sehr explosiv sind. Erhitzt man Kupferpulver oder besser Kupferoxydul im Acetylen gasstrome auf  $230^\circ$ , so geht es unter außerordentlich starker Volumzunahme in ein hellbraunes Produkt über, welches nicht die mindesten explosiven Eigenschaften besitzt (Erdmann und Köthner).

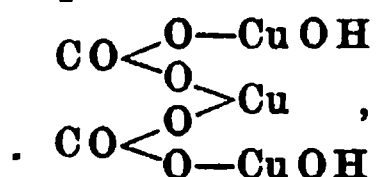
Basisch-  
kohlen-  
saures Kupfer.

Basisches Cuprikarbonat (basisch-kohlensaures Kupferoxyd)  $\text{CO(O-Cu-OH)}_2$ . Ein neutrales Salz des Kupfers mit Kohlensäure konnte bisher nicht dargestellt werden. Basisch-kohlensaures Kupfer  $\text{CO(O-Cu-OH)}_2$ , bildet ein am Ural und Altai vorkommendes Mineral: den Malachit, welcher im klinorhombischen Systeme krystallisiert, aber meist faserige und derbe Massen von schön smaragdgrüner Farbe darstellt und zu Schmuckgegenständen: Vasen, Dosen u. s. w. vielfach verarbeitet wird. In Sibirien findet sich der Malachit in so großer Menge, daß er dort als Kupfererz zur Ausbringung des Kupfers verwendet wird.

Malachit.

Künstlich erhält man basisch-kohlensaures Kupfer durch Fällung erwärmter Lösungen eines löslichen Kupfersalzes mit kohlensaurem Kalium oder Natrium in Gestalt eines hellblaugrünen Niederschlages (Mineralgrün). Durch Kochen mit Wasser wird es unter Verlust seines Wassergehaltes schwarzbraun.

Ein anderes basisches Kupferkarbonat ist der Kupferlasur:



Bergblau.

ein in tief lasurblauen Krystallen des klinorhombischen Systems, oder ebenso gefärbten derben Massen vorkommendes Mineral. Es findet unter dem Namen Bergblau als Malerfarbe Anwendung. Es kann künstlich dargestellt werden, indem man salpetersaures Kupfer mit Kreide und wenig Wasser in Glasröhren einschmilzt und längere Zeit sich selbst überläßt.

Kupfer-  
cyanür.

Kupfercyanür  $\text{CuCN}$  bildet sich als weißer käsiger Niederschlag unter Cyangasentwicklung beim Eintropfen von Cyankaliumlösung in Kupfervitriollösung bis zum Verschwinden der Blaufärbung:



es ist in überschüssigem Cyankalium leicht löslich. In weißen Krystallen erhält man das Kupfercyanür synthetisch neben metallischem Kupfer beim Erhitzen von Kupferacetat mit dem doppelten Gewichte konzentrierten Ammoniaks im Autoklaven auf  $180$  bis  $185^\circ$  (Wittenet).

Kupfer und  
Silicium.

Im elektrischen Ofen läßt sich Kupfer und Silicium leicht zu einem stahlgrauen Kupfersilicid  $\text{Cu}_2\text{Si}$  zusammenschmelzen, welches



in Nadeln vom spezifischen Gewicht 6,9 krystallisirt; ein anderes Kupfersilicid  $\text{Cu}_2\text{Si}_3$  ist durch Zusammenschmelzen von Kupfer mit Sand und Kohle im elektrischen Ofen als bläulichweiße metallische Masse vom spezifischen Gewicht 4,25 erhalten worden. Cuprosilikat ist ein rotes, Cuprisilikat ein grünes Glas; ersteres wird technisch verwendet (Überfangglas), letzteres bildet den Dioptas oder Kupfer-smaragd, ein sehr seltenes, in Sibirien vorkommendes, in smaragdgrünen Rhomboedern krystallisirendes Mineral, und den Kieselmalachit, ein derbes Mineral.

Kupfersalze finden eine recht vielseitige Verwendung; zum Teil sind sie selbst Farbstoffe, zum Teil dienen sie als Sauerstoffüberträger (z. B. bei der Darstellung des Methylvioletts) sowie als Fixirmittel für substantive Baumwollfarben, welche durch Nachkupfern auf der Faser an Lichtechtheit und zum Teil auch an Nuance gewinnen. Ferner dienen lösliche Kupfersalze zum Beizen des Getreides und zur Vertilgung von Parasiten und Schmarotzern auf Nutzpflanzen.

Verwendung der Kupferverbindungen.

## Allgemeines über Erkennung und Scheidung der Metalle der Zinngruppe.

Die Sulfüre dieser Metalle sind alle braun bis schwarz und werden, im Gegensatz zu den Schwefelverbindungen des Quecksilbers und der Edelmetalle, durch Salpetersäure leicht zersetzt. Das Zinn geht dabei in unlösliche Zinnsäure über, während Wismut, Silber und Kupfer leicht und vollständig in Lösung gehen, das Blei aber unvollständig, indem ein Teil sich als unlösliches Bleisulfat abscheidet. Das Zinn ist aber von allen anderen Metallen dieser Gruppe dadurch scharf unterschieden, daß es außer dem dunkelbraunen Sulfür  $\text{SnS}$  ein hellgelbes Sulfid  $\text{SnS}_2$  liefert, welches sich als Sulfosäure verhält und daher in Schwefelammonium leicht löslich ist. Man fällt es aus dieser Lösung durch verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure und bringt das beim Rösten hinterbleibende Zinndioxyd zur Wägung. Zur Erkennung des Zinns können auch die reduzierenden Eigenschaften des Zinnchlorürs dienen (vgl. S. 556, 559). Die Bleisalze zeichnen sich durch ihren süßlichen Geschmack und durch die Fällbarkeit mit Schwefelsäure und mit Chromsäure aus, wodurch sie sich den alkalischen Erden nähern; zur quantitativen Bestimmung dient mit Vorliebe das in Wasser sehr schwer lösliche, in Alkohol sowie in verdünnter Schwefelsäure unlösliche Bleisulfat. Wismut ist durch seine Fällbarkeit aus seinen nicht allzu viel freie Mineralsäure enthaltenden Lösungen durch Wasser ausgezeichnet. Am besten dampft man die salpetersaure Lösung zur Trockne und nimmt mit wenig Wasser auf: bei Gegenwart von Wismut trübt sich diese konzentrierte Lösung auf Zugabe von mehr Wasser entweder ohne weiteres, oder doch wenn man etwas Chlorammoniumlösung zufügt; es fällt dann alles Wismut als Oxychlorid  $\text{BiOCl}$ . Von dem Blei unterscheidet sich das Wismut noch durch die Unlöslichkeit seines Hydroxyds in Alkalilauge und durch die Sprödigkeit des bei der Reduktion auf Kohle vor dem Lötrohre erhaltenen Metallkornes; mit Formaldehydlösung und 10 prozentiger Natronlauge läßt sich das Wismut aus seinen Lösungen quantitativ als Metall zur Abscheidung bringen (Vanino und Treubert). Die Silbersalze sind durch die Fällbarkeit ihrer Lösungen durch Salzsäure sowie durch die Eigenschaften des Silberchromats (S. 666) scharf charakterisirt; das Chlorsilber dient auch allgemein zur quantitativen

Abscheidung des Zinns,

Bleies,

Wismuts,

Silbers.



Abschei-  
dung des  
Silbers,

Bestimmung des Silbers. Um jede Verwechslung mit anderen schwer löslichen Chloriden (Quecksilberchlorür, Thalliumchlorür, Kupferchlorür, Antimonoxychlorid, Wismutoxychlorid) auszuschließen, kocht man das Chlorsilber mit verdünnter Salpetersäure, wobei es ganz unverändert bleibt, digerirt es mit Ammoniak, wobei es leicht in Lösung geht, und fällt es aus dieser Lösung mit Salpetersäure als unverändertes Chlorsilber oder mit Jodkalium als gelbes Jodsilber heraus. Die Kupfersalze verraten sich schon in sehr kleiner Menge durch die beim Übersättigen mit Ammoniak auftretende intensive Blaufärbung, welche auf Zusatz von Cyankalium verschwindet. Aus der so entfärbten Lösung ist das Kupfer durch Schwefelwasserstoff nicht mehr fällbar, was man zur Scheidung des Kupfers vom Cadmium benutzt. Aber auch mit dem Zink, dem Nickel, dem Kobalt hat das Kupfer so mannigfache Analogien, daß seine scharfe Trennung von anderen Metallen keineswegs immer eine einfache Aufgabe ist.

Cadmiums,

Kupfers.

Eine gute Methode zur quantitativen Bestimmung des Kupfers liefert die Fällung ammoniakalischer Kupfersalzlösungen durch Acetylen; auch die Trennung des Kupfers vom Zink verläuft quantitativ, wenn zu der Mischung beider Salze vor der Ausfällung schweflige Säure zugegeben wird; Zinksalze werden weder durch Acetylen gefällt, noch bei der Fällung des Kupfers mitgerissen (Söderbaum).

## VII. Gruppe:

## Gruppe der Edelmetalle und ihrer Begleiter.

*Hauptgruppe:*

Gold  
Platin  
Iridium  
Rhodium  
Palladium.

*Nebengruppe:*

Osmium  
Ruthenium  
Tellur.

Die Edelmetalle Gold und Platin verbinden mit einem rein metallischen Charakter, hohem Metallglanze, mit Hämmerbarkeit, Schweißbarkeit, hervorragend hohem specifischem Gewicht und außerordentlich niedriger specifischer Wärme eine so große Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einflüsse, wie wir sie in ähnlicher Weise sonst nur bei einigen Metalloiden (Graphit, Silicium) finden. Vor allen Elementen sind sie durch Unveränderlichkeit an der Luft und im Feuer ausgezeichnet; bei keiner Temperatur wirkt Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff oder Wasserdampf chemisch auf diese Edelmetalle ein. Bei sechs weiteren, sehr seltenen Elementen, die sich in ihrem Vorkommen und bis zu einem gewissen Grade auch in ihren Eigenschaften eng an das Gold und Platin anschließen, dem Iridium, Rhodium, Palladium, Osmium, Ruthenium und Tellur, finden sich diese Kriterien der Edelmetalle in mehr oder weniger reinem Grade ausgeprägt. Das Iridium und das Rhodium, gegen Säuren und gegen Halogene noch widerstands-

fähiger als das Gold und das Platin, zeigen einen so außerordentlich hohen Schmelzpunkt, daß die Möglichkeit, diese Metalle technisch zu verarbeiten, dadurch sehr stark verringert wird; Osmium und Ruthenium sind bei Luftabschluß noch feuerbeständiger, nähern sich aber den Metalloiden auch darin, daß sie nur im kompakten Zustande den atmosphärischen Einflüssen widerstehen, beim Erhitzen an der Luft leicht verbrennen und dabei in äußerst flüchtige sauerstoffreiche Oxyde von saurem Charakter übergehen. Das Tellur teilt mit dem Osmium und dem Ruthenium die leichte Oxydirbarkeit, liefert aber auch eine flüchtige Wasserstoffverbindung und vervollständigt dadurch die Brücke, welche über die Nebengruppe der Edelmetalle zu den Metalloiden, und zwar speciell zum Schwefel und zum Arsen zu führen scheint. Das Palladium endlich nähert sich in seiner Unbeständigkeit gegen Mineralsäuren dem Silber; wie dieses ist es in Salpetersäure leicht löslich und beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt flüchtig.

### Gold, Au.

*Synonyma:* *Χρῦσος* (*chrysos*); *Aurum* (*lat.*); *Sol* (*alchemistisch*); *Or* (*franz.*); *Золото* (*soloto, russ.*).

Atomgewicht Au = 195,74. Schmelzpunkt 1075°, Erstarrungspunkt 1067°. Specifisches Gewicht 19,33 bei 17 $\frac{1}{2}$ °. Ein- und dreiwertig.

Das Gold kommt meist gediegen in der Natur vor; es begleitet, wenn auch nur in sehr kleinen Mengen, häufig den Quarz. Ein Quarz, welcher ein bläulichweißes Aussehen zeigt, gilt im allgemeinen als goldfrei, während die gelblich gefärbten, mit Eisenhydroxyd durchwachsenen Quarzadern unter Umständen einen geringen Goldgehalt erwarten lassen. Größere Flittern oder Krystalle von Gold finden sich am Quarz mit Vorliebe an verwitterte Pyritkrystalle angewachsen, so daß die Vermutung nahe liegt, daß das Gold ursprünglich in Form einer Verbindung vorhanden war und erst durch Schwefeleisen oder Ferrosulfat metallisch niedergeschlagen wurde. Bei der Zertrümmerung der Quarzmassen durch geologische Vorgänge gelangt das Gold in die Geröllmassen, Kiese und Flusssande, wo es sich infolge seiner hervorragenden Schweißbarkeit häufig zu größeren Klümpchen zusammenballt und vermöge seines ungemein hohen specifischen Gewichtes kurzer Hand zu Boden fällt und sich so bei der Einwirkung des Wassers in mechanischer Weise bereits von den Hauptmassen des begleitenden Gebirges trennt, die von den Bergströmen viel weiter in die Ebene hinausbefördert werden. Ein ganz geringer Teil des Goldes, durch das Wasser vermöge seines Salzgehaltes gelöst, scheint freilich diesen Weg mitzumachen und findet sich schließlich in gelöster Form im Meerwasser wieder, soweit nicht unterwegs reduzierende Einflüsse die Wiederabscheidung metallischen Goldes veranlaßten, wodurch ein

Vor-  
kommen. \*

Wachsen im Schwemmsande vorhandener Goldkrystalle durch nachträglichen Ansatz ermöglicht wurde. Auch unsere deutschen Gebirge enthalten Gold und der Sand z. B. aller von den Alpen kommenden Flüsse ist goldhaltig; am Rhein, an der Schwarza (Thüringen), an der Donau, der Isar, dem Inn hat man gelegentlich Gold aus diesem Sande gewonnen, aber die Arbeit liefert hier nur einen kärglichen Lohn, der zu unseren verhältnismäßig hohen Arbeitslöhnen meist in keinem Verhältnis steht. Die wichtigsten und reichhaltigsten Lager von gediegenem Golde an primärer oder sekundärer Lagerstätte befinden sich in Transvaal, in Australien, in Sibirien (am Ural und Altai) und in Alaska; auch in Südamerika und in Kalifornien ist viel gediegenes Gold gewonnen worden. Ausser in freiem Zustande, kommt das Gold auch in Verbindungen und Legierungen vor, so namentlich als Tellurgold in Ungarn und Siebenbürgen, und mit Silber und Palladium legirt in Brasilien. In geringeren Mengen kommt es sehr verbreitet im Bleiglanz, Kupferkies, Schwefelkies, Arsenkies vor und geht bei der hüttenmännischen Verarbeitung dieser Schwefelmetalle in das Blei oder Kupfer, dann bei der Reinigung der unedlen Metalle in das daraus abgeschiedene Silber über. Daher enthalten alle älteren Silbergeräte und namentlich alle älteren Silbermünzen Gold und Platin, wie überhaupt alles im Verkehr befindliche Silber, welches nicht aus Scheidereien stammt. Gold und Platin werden in den Münzscheidereien durch Behandlung des alten verarbeiteten Silbers mit heißer konzentrierter Schwefelsäure als sogenanntes Scheidegold, welches dabei ungelöst bleibt, abgeschieden, während Silber und Kupfer als schwefelsaure Salze in Lösung gehen (vergl. S. 657). Die Arsenikabbrände sind mitunter so goldreich, daß sie eine Verarbeitung für sich nur um des Goldes willen lohnend erscheinen lassen (z. B. in Schlesien).

#### Gewinnung.

Zur Gewinnung des Goldes wird goldhaltiger Quarz gefördert, gebrochen, auf Mahlgängen in staubfeines Pulver verwandelt und mit Wasser geschlämmt. Zweckmäßig setzt man bei dem Mahlen Quecksilber hinzu (Amalgamationsverfahren), welches das fein verteilte, sich aus Wasser nur langsam zu Boden setzende Gold leichter aufnimmt, namentlich wenn man durch Zugabe von etwas Natriumamalgam (vergl. S. 503 und 552) dafür sorgt, daß sich auf dem Quecksilber keine Oxydhaut bilden kann. Nach dem Abdestilliren des Quecksilbers hinterbleibt das Rohgold. Dieselben Verfahren lassen sich auch verwenden, wo sich das Gold an sekundärer Lagerstätte befindet; in diesem Falle hat die Natur bereits vorgearbeitet und die Gewinnung des Edelmetalles erleichtert. Beistehende Figur 281 zeigt, wie man in Kalifornien mit Hülfe starker Wasserstrahlen die goldführenden Schichten früher in sehr primitiver Weise bearbeitete; jetzt bedient man sich überall besonderer Goldwaschmaschinen, die je nach der Natur des Materials eine sehr verschiedene Konstruktion zeigen. Das Amalgamationsverfahren leitet schon zu den rein chemischen Methoden der Goldextraktion hinüber, welche eine immer steigende Bedeutung erlangen und bereits die Gewinnung großer Goldmengen aus solchen Materialien ermöglicht haben, welche entweder bei der mechanischen Wäscherei und beim Quecksilberverfahren überhaupt keine lohnende Ausbeute liefern, oder nach einer derartigen Behandlung noch Gold

in feiner Verteilung zurückhalten, welches nur durch Überführung in lösliche Goldverbindungen gewonnen werden kann. Es kommen im wesentlichen zwei derartige Methoden in Betracht: das Chlorierungsverfahren und das Cyankaliumverfahren. Das erstere Verfahren, welches namentlich für arsenhaltige Golderze Verwendung findet, beruht auf dem Principe, das abgeröstete Material der Einwirkung von Chlorgas oder Chlorwasser auszusetzen, was in verschiedenartiger Weise geschehen kann (Prozess von Plattner, Méars, Newbury-Vautin, Cassel, Pollock, Munktel). Beim Auslaugen geht Goldchlorid in Lösung; metallisches Gold kann man aus dieser Lauge in sehr verschiedenartiger Weise abscheiden, z. B. durch Eisenvitriolzusatz oder durch Filtriren über eine hohe Lage Holzkohle. Die Holzkohle hält aus Goldlösungen, wie schon Rumford im Anfange dieses Jahrhunderts beobachtete, sämtliches Gold zurück und nimmt dabei eine

Chlori-  
rungsver-  
fahren.

Fig. 281.

*Bearbeitung goldführender Schichten mit starken Wasserstrahlen.*

braune Farbe an. Schließlich verbrennt man die Kohle und behält das Gold im Rückstande. Das Cyankaliumverfahren beruht auf der Thatsache, daß metallisches Gold in feiner Verteilung durch Cyankaliumlösung aufgenommen wird. Der Cyanidprozeß gestattet, das in äußerst feiner Verteilung in den Spalten der Pyritkrystalle enthaltene Gold zu lösen, welches sich bei jedem anderen Verfahren der Gewinnung entzieht. Besonders Erfolge hat der Cyanidprozeß in Transvaal, wo die Goldproduktion durch den Import von Cyankalium etwa um die Hälfte des früheren Betrages gestiegen ist; er wird aber auch anderweitig angewandt, z. B. im Ural. Aus der Cyankaliumlösung scheidet man das Gold entweder durch Zinkspäne metallisch ab, oder man schlägt es elektrolytisch auf Bleiplatten nieder, die dann dem Treibherd (S. 644) übergeben werden.

Cyan-  
kaliumver-  
fahren.

Das Rohgold, gleichgültig, ob es direkt den Wäschereien entstammt, aus dem Amalgam oder auf dem Treibherde gewonnen ist, ein Nebenprodukt der elektrolytischen Kupfer- oder Silbergewinnung (aus dem Anodenschlamme) darstellt oder nach der älteren Methode mit konzentrierter Schwefelsäure als

Beindar-  
stellung.

Scheidegold im Rückstande geblieben ist, enthält noch eine Anzahl von Verunreinigungen, unter denen namentlich Platin, Palladium, Silber, Rhodium, Tellur zu erwähnen sind. Hier und da reinigt man noch das Gold auf trockenem Wege durch langes Schmelzen mit Salpeter, wobei schliesslich alles Platin in Lösung gehen soll; zuverlässige Resultate liefert aber nur die Lösung des Goldes durch Königswasser, welche meist in Glaskolben in Portionen von je 1 kg Rohgold ausgeführt wird. Chlorsilber, Rhodiummetall, Zinnsäure, Sand und andere Verunreinigungen bleiben zurück; aus der Chlorgoldlösung wird das Gold mit Eisenchlorür gefällt. Aus dem Filtrate gewinnt man die übrigen Edelmetalle, soweit sie mit dem Golde in Lösung gegangen waren, durch Ausfällen mit metallischem Eisen. Das pulverförmige Gold wird eingeschmolzen und kommt in kleinen Barren in den Handel, bei denen ein Feingoldgehalt von 99,98 bis 99,99 Prozent garantiert werden kann.

Eigen-  
schaften.

Das Gold besitzt im kompakten Zustande eine charakteristisch gelbe Farbe, ausgezeichneten Glanz, einen hohen Grad von Polirfähigkeit, ist ziemlich weich und von allen bekannten Metallen das geschmeidigste. Es ist zu Blättchen auszuschlagen, deren Dicke nur  $0,1 \mu$  (vergl. S. 4) beträgt<sup>1)</sup> und die Licht mit grüner Farbe durchlassen (Blattgold); es lässt sich ferner zu so feinen Drähten ausziehen, dass ein 146 m langer feinsten Golddraht nur 6 cg wiegt. Das Gold ist strengflüssig, aber viel weniger wie Platin. Es schmilzt etwas schwerer wie Kupfer, über seinen Schmelzpunkt aber erhitzt, verflüchtigt es sich merklich.

Es kann in Würfeln oder Oktaedern krystallisirt erhalten werden, wenn man es geschmolzen langsam abkühlen lässt. Im fein verteilten Zustande stellt es ein braunes Pulver dar.

Kolloidales  
Gold.

Gold kann auch in nichtmetallischer, wasserlöslicher Form (als ein „Hydrosol“, S. 658) erhalten werden, indem man das Metall durch starke elektrische Ladung unter Wasser verstäubt (Bredig), oder indem man eine verdünnte, schwach alkalisch gemachte Goldchloridlösung mit Formaldehyd reduziert und die in einer solchen Lösung enthaltenen Fremdkörper durch Dialyse (S. 464) entfernt (Zsigmondy). Eine Mischung von kolloidalem Gold mit kolloidaler Zinnsäure in wechselnden Mengen ist der Cassius'sche Goldpurpur, welcher in der Porzellan- und Glasmalerei zur Erzeugung roter Farben sowie zur Darstellung des Goldrubinglases Anwendung findet. Er stellt ein violettfarbenes Pulver dar und wird durch Fällung der Goldchloridlösung mittels Zinnchlorür, oder durch Behandlung einer Legirung von Gold, Zinn und Silber mit Salpetersäure dargestellt.

Goldpurpur.

Das Gold hat zum Sauerstoff nur sehr geringe Affinität, es verbindet sich bei keiner Temperatur direkt damit und vermag auch das Wasser nicht zu zersetzen. Wenn es rein ist, verändert es sich an der Luft in keiner Weise; es wird weder von Salzsäure, noch von Salpetersäure und Schwefelsäure angegriffen, von Königswasser aber leicht zu Chlorid gelöst. Von Chlor und Brom wird es schon in der Kälte lebhaft angegriffen, daher auch von Salzsäure bei Gegenwart von Mangansuperoxyd aufgelöst. Auch von Flusssäure und schmel-

<sup>1)</sup> Unter besonderen Kautelen erhielt Faraday sogar Goldblättchen von nur  $5 m\mu$  Dicke (vergl. Beilage II und S. 18).

zenden Alkalien wird es nicht angegriffen. Blattgold löst sich bei Gegenwart von Wasser oder auch von Äther im zugeschmolzenen Rohre mit Jod erhitzt zu Goldjodür auf. Auch durch blofse Einwirkung der Sonnenstrahlen erfolgt diese Lösung bei Gegenwart von Äther.

Das Gold ist bereits seit den ältesten Zeiten bekannt, ist aber erst seit der Mitte des 19. Jahrhunderts in solchen Mengen produziert worden, daß es ein allgemeines Verbrauchsmetall und die Grundlage unserer Geldwährung werden konnte. Im Jahre 1848 wurden die Goldlager von Kalifornien entdeckt, welche an Reichtum alle früher bekannten Goldfundstätten zusammengekommen weit übertrafen; die Gesamtausbeute an Gold erreichte in Kalifornien bis 1893 einen Wert von 5240 Millionen Mark, wobei sich die merkwürdige Thatsache ergab, daß trotz des großen Angebotes der Kaufwert des Goldes durchaus keinen Rückgang erlitt. Gegenwärtig ist die Produktion in Kalifornien zurückgegangen und beträgt, da die neuen chemischen Extraktionsverfahren dort nur schwierig Eingang finden und die anfangs zutage liegenden groben Goldvorkommnisse im Laufe der letzten 50 Jahre natürlich ausgebeutet sind, nur etwa 50 Millionen Mark jährlich. Dafür sind andere Goldproduktionsstätten in den Vordergrund getreten, wie sich aus folgender Tabelle ergibt.

Geschichtliches und Statistisches.

Jährliche Goldausbeute in Tonnen.

Jahr	Australien	Transvaal
1890 . . . . .	125	14
1894 . . . . .	174	64
1895 . . . . .	180	78.

Die von Australien und Transvaal zusammen im Jahre 1895 produzierte Goldmenge entspricht also einem Werte von fast 710 Millionen Mark, so daß der Ertrag von Kalifornien gegen die neuen Goldländer sehr zurücktritt, zumal wenn man bedenkt, daß die Hauptfortschritte bezüglich der chemischen Goldextraktion in Transvaal erst seit dem Jahre 1895 gemacht worden sind. Auch die Produktion von Sibirien, der Rußland seine großen Goldvorräte und seine im Jahre 1897 eingeführte Goldwährung verdankt, dürfte diejenige von Kalifornien bereits überflügelt haben und ist bei den dort üblichen sehr niedrigen Arbeitslöhnen noch einer großen Entwicklung fähig, da die dortigen Goldfelder zwar nicht sehr reich sind, aber in einer Ausdehnung von vielen Quadratkilometern bei fleißiger Arbeit eine gleichmäßige Rente abwerfen müssen und in endlicher Zeit nicht erschöpft werden können. Im Januar 1897 wurden endlich am Klondykefluß in Alaska (Nordwestamerika) große Goldfunde gemacht; in den drei Sommermonaten des Jahres 1897 erreichte die Ausbeute den Wert von etwa 80 Millionen Mark. Das Verhältnis der jährlichen Gesamtproduktion an Gold zu der jährlichen Gesamtproduktion an Silber ergibt sich aus nachstehender Tabelle.

Weltproduktion an Gold und Silber im jährlichen Durchschnitt  
(in Tonnen zu 1000 kg).

Jahr	Gold	Silber
1800/50 . . . . .	23	645
1851/80 . . . . .	187	1450
1881/90 . . . . .	160	3080
1891/95 . . . . .	235	4730
1896/98 . . . . .	gegen 400	ca. 5000.

## Legierungen.

Gold legirt sich leicht mit Zink, Cadmium, Quecksilber, Zinn, Blei, Kupfer, Silber. Die Legierungen mit Cadmium sind durch eine grüne Farbe ausgezeichnet; ein Goldamalgam  $\text{Au}_2\text{Hg}_3$  kommt krystallisirt in Kalifornien vor. Technische Bedeutung besitzen namentlich die Legierungen des Goldes mit Kupfer (Rotgold) und mit Silber (Gelbgold, Elektrum), denen man bisweilen zur Erzielung eines grünlichen Tones noch Cadmium zusetzt. Namentlich ein Zusatz von Kupfer zum Golde macht das ungemein weiche Edelmetall härter und daher gegen mechanische Abnutzung widerstandsfähiger, ohne doch, wenn er sich in mäßigen Grenzen hält, die wertvollen Eigenschaften des Goldes sehr erheblich zu beeinträchtigen. So zeigt z. B. die als edelstes Gebrauchsmetall verwendete Legierung von 90 Prozent Gold mit 10 Prozent Kupfer noch fast vollkommen unverändert die schöne Farbe, den hohen Glanz und die hervorragende Widerstandsfähigkeit gegen atmosphärische und chemische Einflüsse, welche das reine Edelmetall auszeichnet; ihr kommt auch noch der warme Griff (sehr niedrige spezifische Wärme) zu, welcher goldene Gebrauchsgegenstände für das Gefühl so einschmeichelnd und angenehm macht. Bei den ordinären Schmuckgegenständen, die neben Gold viel unedles Metall enthalten, gehen freilich diese wertvollen Eigenschaften größtenteils verloren.

## Verwendung.

Früher wurde die Hauptmenge des gewonnenen Goldes zu Münzzwecken verbraucht, und auch jetzt ist dies noch eine der wichtigsten Verwendungen des edlen Metalles. Bezüglich der Goldmengen, welche einerseits für die Münze, andererseits für industrielle Zwecke benutzt werden, ist jedoch in der letzten Hälfte des 19. Jahrhunderts eine sehr bemerkenswerte Verschiebung eingetreten, wie aus folgenden Vergleichszahlen ersichtlich wird.

*Verbrauch an Gold für Münzzwecke und für Industriezwecke.*

Jahr	Münze	Industrie
1831/50 . . . . .	42 Tonnen	19 Tonnen
1851/70 . . . . .	32     "	32     "
1871/80 . . . . .	73     "	41     "
1881/85 . . . . .	23     "	70     "

## Goldwährung.

Mit der gewaltigen Produktionssteigerung in den letzten Jahren (auf ca. 400 Tonnen, vgl. vorige Seite) hat freilich der industrielle Konsum nicht Schritt gehalten, da die wertvollen Eigenschaften des reinen Goldes gegenüber den ordinären Goldlegierungen noch nicht genügend bekannt sind. Immerhin wird gerade durch den namhaften Bedarf an Gold für die Zwecke der Industrie und Goldschmiedekunst (100 bis 120 Tonnen im Jahre) ein gleichmäßiger Kaufwert der Goldmünzen gewährleistet. Eine staatliche Garantie für diesen gleichmäßigen Kaufwert liegt in der seit 1873 in Deutschland eingeführten Goldwährung, da die Münze durch Reichsgesetz verpflichtet ist, jedes beliebige Quantum Feingold zum Preise von 2784 Mark pro Kilogramm anzunehmen oder gegen eine Gebühr von 6 Mark daraus für 2790 Mark Reichsmünze zu prägen. Von anderen Ländern hat England seit 1816, Rußland seit 1897 die reine Goldwährung. Auch in Frankreich, Ungarn und den Vereinigten Staaten von Amerika wird viel Gold ausgeprägt. Die Goldmünzen aller Kulturstaaten mit Ausnahme Englands haben den gleichen Feingoldgehalt von 900/1000; unsere Goldmünzen bestehen aus 90 Prozent Gold und 10 Prozent Kupfer. Die Goldwährung bedeutet einen außerordentlichen



Fortschritt in dem Zahlungsmodus gegenüber dem früher vielfach üblichen Eintausche von Waren gegen weniger edle Metalle; denn 364 g Feingold haben dieselbe Kaufkraft (1000 Mark) wie 12½ kg Silber oder 1000 kg Kupfer.

Gewicht der deutschen Geldstücke.

Zahl	Pfennigstücke	Gewicht	Zahl	Markstücke	Gewicht
1	Ein (Kupfer) . . .	2 g	9	Ein (Silber) . . .	50 g
3	Zwei " . . .	10 "	9	Zwei " . . .	100 "
2	Fünf (Nickel) . .	5 "	9	Fünf " . . .	250 "
1	Zehn " . .	4 "	1	Fünf (Gold) . . .	2 "
9	Zwanzig (Silber) .	10 "	1	Zehn " . . .	4 "
9	Fünzig " .	25 "	1	Zwanzig " . . .	8 "

In der Industrie wird das Gold aufer zu Schmucksachen auch sehr vielfach zur Herstellung von Goldüberzügen verwandt, welche auf dem verschiedenartigsten Material hergestellt werden und den betreffenden Gegenständen nicht nur das schöne Aussehen, sondern auch bis zu einem gewissen Grade die Widerstandsfähigkeit gegen atmosphärische Einflüsse verleihen, welche den echten Goldwaren eigen ist. Nicht nur Schmucksachen, sondern auch Präcisionsinstrumente aus unedlem Metall werden daher vielfach vergoldet. Aufser der Goldplattirung, durch welche ein relativ dicker Überzug auf anderem Metalle erzeugt wird, kommen die älteren Methoden der Vergoldung (Vergoldung durch Blattgold, Feuervergoldung durch Auftragen von Goldamalgam und nachfolgendes Erhitzen, kalte Vergoldung durch Einreiben mit fein vertheiltem Golde oder mit ätherischer Goldchloridlösung) kaum mehr in Betracht gegenüber der wichtigen und rationellen Methode der galvanischen Vergoldung. Diese beruht auf dem Princip, den zu vergoldenden Metallgegenstand als Kathode in ein Goldcyanidcyankalium enthaltendes Bad einzutauchen, in welchem als Anode ein Goldblech benutzt wird.

Sehr erhebliche Mengen von Gold (rund 8000 kg im Jahre) finden auch zur Vergoldung von Porzellan und Glas Verwendung, und zwar in Form von Glanzgold oder von Polirgold. Dies sind sehr eigentümliche schwefelhaltige organische Goldverbindungen, welche im Jahre 1830 von Kuehn in Meissen entdeckt worden sind; ihre Darstellung blieb lange ein Geheimnis. Sie haben die Eigentümlichkeit, beim Erhitzen zu schmelzen und bei hoher Temperatur ohne kohligen Rückstand zu verdunsten, wobei das Gold in Form eines glänzenden Überzuges auf dem Porzellan hinterbleibt (vgl. auch S. 699).

Zu arzneilichen Zwecken finden Gold und Goldsalze kaum mehr Anwendung; Reste des früheren Glaubens an die wunderthätige Heilwirkung des Goldes und der Bestrebungen zur Herstellung eines „Aurum potabile“ sind das in Arzneischränken als Seltenheit zu findende Goldchloridchlornatrium und das noch in grösseren Quantitäten konsumirte „Danziger Goldwasser“. Auch die Sitte des Vergoldens oder Versilberns der Pillen ist in ihren Anfängen auf alchemistische Vorstellungen von dem Stein der Weisen zurückzuführen, der alle menschlichen Krankheiten heilt und gleichzeitig alle unedlen („kranken“) Metalle in edle Metalle überführt. Goldsalze finden Anwendung in der Photographie zum Tönen der Bilder; in der Färberei könnten bei der grossen Färbekraft des Goldes Goldsalze ebenfalls recht wohl Verwendung finden, wenn der Preis nicht ein Hindernis bildete. In der That dient bei der Glasfärberei seit Kunkel das Gold an Stelle des Kupfers zur Erzeugung von Silikaten in hervorragend schöner roter Nuance.

Vergoldung.

Porzellanvergoldung.

Verwendung in der Medizin, Photographie und Glastechnik.

Goldoxyde,  
Gold-  
hydroxyde.

Goldoxydul  $\text{Au}_2\text{O}$  ist ein braunviolett Pulver, welches durch Salzsäure in metallisches Gold und lösliches Goldchlorid zerlegt wird; auch Goldoxyd  $\text{Au}_2\text{O}_3$  ist ein ziemlich unbeständiges, schwarzbraunes Pulver. Beide Oxyde werden durch Erhitzen der entsprechenden Hydroxyde auf 100 bis 200° erhalten. Das Goldhydroxydul  $\text{AuOH}$  fällt aus eiskalten, durch wässrige schweflige Säure entfärbten Goldsalzlösungen mit Kalilauge als dunkelvioletter, in kaltem Wasser mit indigoblauer Farbe löslicher Niederschlag. Goldhydroxyd  $\text{Au}(\text{OH})_3$  hinterbleibt beim Behandeln des durch Kochen von Goldchlorid mit Magnesia erhaltenen braunen Niederschlages mit Salpetersäure als gelbrotes Pulver.

Aurate.

Kalium-  
aurat.

Goldoxyd und Goldhydroxyd lösen sich in Alkalien zu den sogenannten goldsauren Salzen oder Auraten. Dieselben sind nach der Formel  $\text{AuO}_2\text{M}$  (wobei M ein einwertiges Metall bedeutet) zusammengesetzt und leiten sich von einer hypothetischen Metagoldsäure  $\text{AuO}-\text{OH}$  ab. Kaliumaurat  $\text{AuO}-\text{OK} + 3\text{H}_2\text{O}$  krystallisirt aus der Lösung von Goldoxyd in Kalilauge in hellgelben Nadeln, die in Wasser leicht löslich sind. Die Lösungen reagieren alkalisch; durch mehrere Metallsalze werden aus ihnen unlösliche Aurate gefällt.

Gold und  
Stickstoff.

Knallgold  $\text{AuN}_2\text{H}_3$  oder  $\text{HN}=\text{Au}-\text{NH}_2$  bildet sich neben anderen Goldstickstoffverbindungen beim Fällern von Goldsalzen mit Ammoniak und wird am besten durch Einwirkung von Ammoniak auf Goldhydroxyd dargestellt. Es bildet ein olivengrünes Pulver und explodirt durch Stofs, Reibung oder Erhitzen mit großer Gewalt.

Schwefel-  
gold.

Durch Zersetzung von Chlorgold mit Schwefelwasserstoffgas in der Kälte bildet sich Schwefelgold als ein braunschwarzer Niederschlag von nicht ganz konstanter Zusammensetzung; es ist in Schwefelnatrium leicht löslich, beim Verdunsten dieser Lösung im Vakuum erhält man ein Doppelsalz des einwertigen Goldes von der Zusammensetzung  $\text{Au}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{S} + 8\text{H}_2\text{O}$ .

Gold-  
chlorür.

Goldchlorür  $\text{AuCl}$  entsteht beim Erhitzen von Goldchlorid im Kohlendioxidstrom auf 185° und stellt ein schmutzigweißes, in Wasser unlösliches Pulver dar. Beim Glühen zerfällt es in seine Elemente. Mit Wasser gekocht, zersetzt es sich in Chlorid und Metall.

Goldchlorid.

Goldchlorid  $\text{AuCl}_3$  bildet sich bei der Einwirkung von Chlorgas auf Goldpulver bei 200°. Es ist eine zerfließliche, gelbbraune Masse, die in Wasser und auch in Alkohol und Äther mit charakteristischer gelbroter Farbe löslich ist. Die wässrige Lösung enthält die zweibasische Säure  $\text{H}_2\text{AuCl}_3\text{O}$ , deren Silbersalz die Zusammensetzung  $\text{Ag}_2\text{AuCl}_3\text{O}$  besitzt.

Gold-  
chlorid-  
chlor-  
wasserstoff-  
säure.

Wird die Auflösung des Goldes in Königswasser langsam verdunstet, so erhält man lange, gelbe, nadelförmige Krystalle  $\text{HAuCl}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ ; diese Verbindung von Goldchlorid mit Chlorwasserstoffsäure bildet das unter dem Namen „Goldchlorid“ im Handel befindliche Präparat, welches beim Erhitzen neben Wasser und Salzsäure auch Chlor verliert und ein Gemenge von Goldchlorür und Goldchlorid zurückläßt.

Die Auflösung des Goldchlorids färbt die Haut dunkel purpurfarben; durch die meisten reduzierenden Agentien wird das Gold aus dieser Lösung als hell bronzebraunes Pulver, welches unter dem Polirstahl Metallglanz annimmt, gefällt: so durch Phosphor, phosphorige, schweflige und salpetrige Säure, Eisen, Kupfer und andere Metalle, Eisenvitriol und viele organische Substanzen.

Die Goldchloridchlorwasserstoffsäure  $\text{HAuCl}_4$  bildet gut kristallisierende Salze mit den Alkalien und Erdalkalien, sowie mit den meisten organischen Basen; diese Salze werden auch als „Doppelsalze“ der entsprechenden Chloride mit Goldchlorid bezeichnet.

Goldcarbid  $\text{Au}_2\text{C}_2$  wird als gelber explosiver Niederschlag erhalten, wenn man in eine mit Natriumthiosulfat und Ammoniak versetzte Goldchloridlösung Acetylgas einleitet; ohne die genannten Zusätze tritt Reduktion zu metallischem Gold ein. Goldcarbid.

Zur Prüfung von Goldwaren reibt man diese an einem harten, glatten, dunkelfarbigem Probirstein und betupft den hinterbleibenden Strich mit Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,36. Reines Gold bleibt bei dieser Probe ganz unverändert, während der durch Legierungen erzeugte Strich, je nach deren Goldgehalt, mehr oder weniger vollständig verschwindet. Durch Vergleich mit Legierungen von bekanntem Gehalt läßt sich so auch der Goldgehalt annähernd bestimmen, ohne daß man nötig hätte, eine wägbare Menge des kostbaren Stoffes für die Analyse zu opfern. Vergoldungen prüft man mit Silbernitratlösung durch Betupfen: echtes Gold bleibt unverändert, während bei Vergoldungen ein schwarzer Fleck von metallischem Silber entsteht, und zwar um so schneller, je schwächer die Vergoldung ist. Unterscheidung des Goldes von goldähnlichen Legierungen.

## Platin, Pt.

*Synonyma: Platine (franz.); Platinum (engl.); ПЛАТИНА (platina, russ.).*

Atomgewicht Pt = 193,41. Schmelzpunkt 1775°. Spezifisches Gewicht 21,48. Zwei- und vierwertig.

Das Platin findet sich in der Natur nur gediegen, aber gewöhnlich nicht rein, sondern mit Palladium, Iridium, Ruthenium, Rhodium und Osmium, welche Metalle stete Begleiter des Platins sind und daher auch Platinerzmetalle genannt werden, zuweilen auch mit Eisen und Kupfer gemengt. Es stellt meist kleine, stahlgraue, metallglänzende Körner dar, ist aber auch schon in Stücken von 1 bis 8 kg Gewicht und meist sehr unregelmäßiger Form (Fig. 282 a. f. S.) aufgefunden worden. Die Hauptproduktionsstätte des Platins ist der Ural; Kalifornien, Brasilien, Borneo (Jahresausbeute 300 bis 400 kg), Domingo und Australien liefern weit geringere Mengen. Vorkommen. Platinerzmetalle.

Das Platinerz wird nirgends an primärer Lagerstätte gewonnen, sondern nur aus den Eluvionen oder den Alluvionen des zu Schutt Gewinnung.

oder Sand zerfallenen Gesteins; man bedient sich lediglich eines mechanischen Waschverfahrens.

Rein-  
dar-  
stellung.

Das von dem begleitenden tauben Gestein und auch von den schweren Nebenmineralien (Chrom Eisenstein, Titaneisen, Magneteisen, Bleiglanz) durch Abschlämmen befreite Platinerz enthält meist zwischen

Fig. 282.

*Platinerzklumpen von 6,9 kg Gewicht, gefunden in Nischni-Tagil 1894.*

73 und 86 Prozent Platin; der Rest besteht nicht allein aus den selteneren Platinmetallen, sondern es ist regelmässig auch Eisen und häufig Gold darin. Eine exakte Scheidung ist auf hüttenmännischem, sowie überhaupt auf trockenem Wege nicht möglich. Zur Gewinnung reinen Platins behandelt man vielmehr mit Königswasser, am besten in Glasretorten unter 1 bis 3 m Wasserdruck (der Überdruck be-

schleunigt die Lösung), wobei allmählich alles Platin in Lösung geht, die übrigen Edelmetalle aber nur teilweise. Aus der Lösung wird durch konzentrierte Salmiaklösung das Platin als schwer lösliches Ammoniumplatinchlorid gefällt; der gelbe Niederschlag wird in einer Filterpresse ausgedrückt, getrocknet und geglüht. Das Platin hinterbleibt in poröser Form als Platinschwamm, welcher im Kalktiegel durch das Knallgasgebläse zusammengeschmolzen wird. Trotz der scheinbaren Einfachheit dieser Operationen ist es doch keineswegs leicht, das Platin so in chemisch reinem Zustande zu erhalten, denn die seltenen Edelmetalle, obwohl in ihren analytischen Eigenschaften vom Platin weit verschieden, ändern ihr Verhalten bei Gegenwart von Platin außerordentlich und besitzen groÙe Neigung, das Platin zu begleiten. So löst sich z. B. das in Königswasser an sich ganz unlösliche Rhodium, und ebenso auch das Iridium in Königswasser auf, wenn es mit Platin legirt ist. Namentlich macht es Schwierigkeiten, das Platin vollkommen vom Iridium und Ruthenium zu scheiden; iridiumhaltiges Platin ist technisch noch verwendbar, aber ruthenhaltiges oder osmiumhaltiges zeigt die äußerst unangenehme Eigenschaft, beim Glühen an der Luft unter Abdunsten von Ruthentetroxyd oder Osmiumtetroxyd an Gewicht ständig abzunehmen. Ein Iridiumgehalt des Platinsalmiaks verrät sich durch die viel dunklere Farbe des Niederschlages, selbst Spuren des an sich schwarzvioletten Iridiumsalmiaks färben den Platinsalmiak rot. Indem man die Königswasserlösung des Platinerzes zur Trockne dampft und den Rückstand auf 125° erhitzt, bewirkt man die Abscheidung des Eisens als basisches Salz, Iridium und Palladium gehen in niedere Chloride über und nunmehr fällt durch Salmiaklösung das Platin hellgelb in wesentlich reinerer Form. Um das Platin absolut chemisch rein zu erhalten, muß aber der rohe Platinschwamm nochmals in Königswasser gelöst und die Fällung mit Salmiak in nicht zu konzentrierter Lösung wiederholt werden:

Das metallische Platin hat eine weiÙe, etwas ins Bläuliche ziehende Farbe, vollkommenen Metallglanz und im geschweißten Zustande eine bedeutende Härte; im geschmolzenen Zustande aber ist es weißer und weicher; ebenso weich, als es das reine Kupfer ist. Es ist in hohem Grade geschmeidig, hämmerbar, schweißbar und läßt sich zu sehr dünnen Drähten ausziehen. Eine nur sehr geringe Verunreinigung mit anderen Metallen beeinträchtigt seine Geschmeidigkeit aber bedeutend, so daß das käufliche, gewöhnlich iridiumhaltige Platin viel spröder ist, als vollkommen reines.

Eigen-  
schaften.

Das Platin gehört zu den strengflüssigsten Metallen; es schmilzt nicht in der Hitze des Schmiedeessenfeuers, eine Eigenschaft, die es als Material für Tiegel zu chemischem Gebrauche so außerordentlich wertvoll macht. Es schmilzt aber in einem Kalktiegel mit Leichtigkeit in der Flamme des Knallgasgebläses und über der Deville'schen Gebläselampe, in welcher Leuchtgas durch Sauerstoff verbrannt wird;

über seinen Schmelzpunkt erhitzt, verflüchtigt es sich. In der Weißglühhitze, bei der es noch lange nicht schmilzt, lassen sich zwei Platinstücke zusammenschweißen. Das geschmolzene Platin zeigt im Augenblicke des Erstarrens die bereits beim Silber erwähnte Erscheinung des Spratzens. Eine eigentümliche Beziehung zeigt es auch zum Wasserstoffgase, insofern es nämlich im rotglühenden Zustande für dieses Gas leicht durchdringlich ist, während es andere Gase, wie z. B. Sauerstoff, nicht hindurchgehen läßt.

An der Luft verändert es sich nicht, und hat überhaupt eine sehr geringe Verwandtschaft zum Sauerstoff. Auch in der stärksten Hitze oxydirt es sich an der Luft nicht, vermag auch das Wasser in keiner Weise zu zersetzen und wird weder von Salzsäure, noch von Salpetersäure, noch endlich von Schwefelsäure und Fluorwasserstoffsäure im geringsten angegriffen. Dies ist ein weiterer Grund für den hohen Wert von Platingefäßen für die praktische Chemie, deshalb dampft man z. B. die Kammersäure in Platinkesseln ein (S. 248), verwendet solche Kessel bei der Scheidung des Silbers in Münzscheidereien u. s. w. Von Königswasser aber wird es leicht und vollständig aufgelöst.

Von Kalium-, Natrium- und Lithiumhydroxyd, sowie von Chlorlithium wird das Platin ziemlich stark angegriffen, noch mehr von einem Gemenge von Salpeter und Kaliumhydroxyd. Auch eine Mischung von Kieselerde und Kohle greift Platingefäße stark an, indem sich dabei sprödes Kieselplatin bildet. Das in Kohlentiegeln geschmolzene Platin nimmt aus diesen Kohlenstoff und Silicium auf und wird daher sehr spröde. Es ist dies wegen der Vorsicht beim Gebrauch der Platintiegel wichtig zu wissen, man darf aus diesem Grunde Platintiegel nicht zwischen Kohlen erhitzen.

Platin-  
schwamm.

In der Form von Platinschwamm stellt das Platin eine graue, schwammige, weiche Masse dar, welche in Weißglühhitze und bei starkem Drucke sich zu einer kompakten Masse zusammenschweißen läßt und unter dem Polirstahl Metallglanz annimmt. Man erhält es in dieser Form durch Glühen von Ammoniumplatinchlorid.

Platinmohr.

Platinmohr, ein kohlschwarzes, schweres Pulver, welches stark abfärbt und durch Druck weißse Farbe und Metallglanz annimmt, ist metallisches Platin im Zustande noch viel feinerer Verteilung. Der Platinmohr wird durch Reduktion von Platinverbindungen auf nassem Wege, meist durch Reduktion mit organischen Verbindungen (Weingeist, Zucker, Formaldehyd) in alkalischer Flüssigkeit erhalten.

Man löst nach Loew 50 g Platinchlorid in 50 ccm Wasser, fügt 70 ccm 40 prozentige Formaldehydlösung und dann unter Umrühren und Abkühlen 50 g Ätznatron (in 50 ccm Wasser gelöst) hinzu. Der größte Teil des Platins scheidet sich sofort aus, so daß nach zwölfstündigem Stehen nur noch geringe Mengen von Platin sich in Lösung befinden. Filtrirt man ab und wäscht das rückständige Platin mit Wasser aus, so geht, sobald das Platin fast rein ist, eine tiefschwarze Flüssigkeit durch das Filter. Man unterbricht alsdann das Auswaschen und setzt dasselbe erst nach einiger Zeit fort, bis

alles Chlornatrium entfernt ist. Der Platinmohr wird abgepresst und über Schwefelsäure getrocknet.

Das Platin im fein verteilten Zustande, als Platinmohr und als Platinschwamm, besitzt ein beträchtliches Absorptionsvermögen für Gase, namentlich für Sauerstoff. 1 Volumen Platinmohr kann mehrere hundert Volumina Sauerstoff in seinen Poren verdichten. Diese Absorption befähigt das fein zerteilte Platin, Oxydationswirkungen der energischsten Art schon bei gewöhnlicher Temperatur, ja selbst bei  $-190^{\circ}$  (Hemptonne), hervorzurufen. So bewirkt es die Verbrennung des Wasserstoffs, des Knallgases, die Oxydation der schwefligen Säure zu Schwefelsäure, des Ammoniaks zu Salpetersäure, des Weingeistes zu Essigsäure, in letzterem Falle nicht selten unter Entflammung. Aber auch dem Platin im kompakten Zustande, als Blech oder Draht, kommt, wenngleich nicht in dem hohen Grade, diese Fähigkeit zu. Hierauf beruht das Phänomen, welches die Davy'sche Glühlampe darbietet.

Eigenschaften des fein verteilten Platins.

Bringt man über dem Dochte einer gewöhnlichen, mit einem Gemenge von Alkohol und Äther gespeisten Weingeistlampe (Figur 283) eine Spirale von sehr dünnem Platindraht an, zündet hierauf die Lampe an und löscht sie, wenn die Spirale glüht, rasch aus, so fährt letztere fort zu glühen, indem sich dabei das Gemenge von Alkohol und Äther fortwährend oxydirt, und zwar unter einer Wärmeentwicklung, die hinreicht, um das Platin glühend zu erhalten. Man kann diesen Versuch auch in der in Figur 284 versinnlichten Weise modifiziren. Am Boden des Kelchglases befindet sich etwas Äther.

Davy's Glühlampe.

Fig. 283.

Fig. 284.



Davy's Glühlampe.

Die an einer Pappscheibe befestigte Platinspirale wird zum Rotglühen erhitzt und dann mittels der Pappscheibe, die nicht luftdicht schließen darf, auf das Glas aufgesetzt. Die Spirale fährt fort zu glühen. Auch in dem einem nicht angezündeten Bunsenbrenner

entströmenden Gasgemisch gerät eine erhitzte Platinspirale oder ein heißes dünnes Platinblech ins Glühen, indem es den Luftsauerstoff auf das Leuchtgas überträgt. Diese Wirkungen des Platins, bei welchen es selbst nicht verändert wird, gehören in die Gruppe der katalytischen oder Kontaktwirkungen.

Das Platin ist erst seit der Mitte des vorigen Jahrhunderts bekannt. Um diese Zeit wurde es in dem goldhaltigen Sande mehrerer Flüsse Südamerikas gefunden und wegen seines silberähnlichen Aussehens Platina, von dem spanischen *plata*, Silber, genannt. Wood brachte es 1741 nach Europa. Als eigentümliches Metall wurde es zuerst von Wollaston und Scheffer erkannt und beschrieben. Um das nähere Studium desselben und seiner Verbindungen haben sich vorzugsweise Marggraf, Tennant, Wollaston, Berzelius und Döbereiner verdient gemacht, während

Geschichtliches.



H. St. Claire Deville und Debray Apparate zum Schmelzen des Platins im Großen und Methoden zur Ausbringung des Platins aus seinen Erzen auf trockenem Wege ersonnen haben.

Anwen-  
dungen.

Von 1828 bis zum Jahre 1845 verwertete Rußland die reichen Platinvorkommen im Ural zu Münzzwecken; diese Verwendung mußte aber aufgegeben werden, da das Platin bezüglich seines äußeren Ansehens mit den bestechenden Eigenschaften des Goldes nicht wetteifern kann. Platin ist dagegen ein hervorragend wertvolles Gebrauchsmetall für chemische und elektrochemische Zwecke, es dient zur Anfertigung chemischer Geräte (Tiegel, Schalen, Blech, Draht), zur Anfertigung von Retorten für Schwefelsäurekonzentration, Schwefelsäuredestillation und Flußsäuredarstellung; in Form von Drahtnetz als chlorfestes Anodenmaterial in elektrolytischen Betrieben und in Form von Draht als rostsichere, gegen schmelzendes Glas beständige Stromzuleitung bei Glühlampen. Auch Platinsalze werden nicht nur in der chemischen Analyse (Kalibestimmung), sondern auch in der chemischen Technik sehr vielfach gebraucht, z. B. in der Photographie zur Erzeugung von Lichtbildern in hervorragend schönen, an Stahlstiche erinnernden Tönen und in der Keramik zur Verzierung des Porzellans. Silber und Aluminium werden beide von schmelzendem Glase angegriffen und daher kann man eine beständige „Versilberung“ auf Porzellan oder ähnlichem Material nur mit Hilfe von Platin erreichen.

Wegen der Unbeständigkeit des Silbers an der Luft stellt man für bessere Zwecke statt der Silberspiegel (S. 660) auch Platinspiegel auf Glas her. Platinverbindungen dienen auch zur Anfertigung unzerstörbarer Tinten. Die Eigenschaft des Platinschwamms und des Platinschwarz, Oxydations- und Verbrennungserscheinungen einzuleiten, findet Verwendung bei dem Döbereiner'schen Feuerzeug (S. 123), bei Räucherlampen und bei der Darstellung von Schwefeltrioxyd (S. 244). Außer Porzellan und Glas werden natürlich auch Metalle mit Platin überzogen, um ihnen äußerlich die wertvollen Eigenschaften dieses Edelmetalles zu verleihen, und zwar geschieht das Platinieren auf galvanischem Wege durch Elektrolyse von Platincyandoppelsalzen mit Platinanode. Gegenstände, welche mechanisch sehr stark in Anspruch genommen werden und doch stets eine oxydfreie Oberfläche besitzen müssen, wie z. B. Blitzableiterspitzen, werden mit Platinblech plattiert.

Produktion  
und Preis  
des Platins.

Die Unersetzlichkeit des Platins für diese vielfachen technischen Verwendungen bedingt einen regelmäßigen, von dem geforderten Preise ziemlich unabhängigen jährlichen Absatz; diesem steht aber eine sehr ungleichmäßige, wesentlich von der Niederschlagsmenge auf dem Ural abhängige Produktion gegenüber. In regenreichen Jahren kann viel Platin gewaschen werden, in trockenen Jahren wird sehr wenig produziert; im Durchschnitt beträgt die Jahresproduktion im Ural etwa 3000 kg (1890 nur 1392, 1891 aber dafür 4226 kg) und in den übrigen Ländern zusammen genommen bis jetzt noch nicht 1000 kg, denn im Altai wird noch gar kein Platin gewaschen, die übrigen bisher entdeckten Vorkommnisse sind arm und aus den Laugen der Goldproduktion ist die Ausbeute an Platin auch nicht beträchtlich. Auf den

Muldener Hütten z. B., wo das in Sachsen gewonnene Gold für Münzzwecke gereinigt wird, und zwar noch nach dem alten hüttenmännischen Verfahren durch Schmelzen mit Salpeter, werden als Nebenprodukt jährlich nur 1 bis 2 kg Platin erhalten. Infolge der unregelmässigen und im Vergleich mit der jährlichen Goldernte sehr geringen Produktion an Platin ist nun der Preis des Platins ein ganz ausserordentlich wechselnder, da grössere Vorräte an dem Edelmetall, wie sie doch von Gold überall in Form von Schmucksachen und Münzen vorhanden sind, nirgends aufgehäuft werden und die Fabriken sich beeilen, das mehr oder weniger vollständig gereinigte Platin so schnell als möglich dem Gebrauch zu übergeben. So war der Preis des Platins im Jahre 1893 1800 Mark für das Kilogramm, sank 1895 auf 700 Mark und stieg dann wieder rapid mit der ausgedehnteren Verwendung des Platins zu elektrotechnischen Zwecken. Gegenwärtig steht es im Preise dem Golde ziemlich nahe.

Das Platin legirt sich mit den meisten Metallen sehr leicht; die meisten dieser Legirungen sind leicht schmelzbar und man darf daher in Platingefässen Metalle oder Verbindungen, woraus sich Metalle leicht reduzieren können, nicht zum Glühen erhitzen. Giesst man auf eine glühende Platinplatte geschmolzenes Gold, so verbinden sich beide Metalle an der Berührungsfläche so innig mit einander, dass man durch Auswalzen der Platte ein goldplattirtes Platinblech erhält, welches für Schwefelsäurekonzentration an Stelle von reinem Platin mit Vorteil Verwendung findet, da das Gold gegen siedende Schwefelsäure beständiger ist als Platin. Platinlegirungen.

Die Oxyde des Platins, das grauviolette Platinoxydul  $\text{PtO}$  und das schwarze Platinoxyd  $\text{PtO}_2$ , werden durch gelindes Erhitzen der entsprechenden Hydroxyde erhalten. Platinhydroxydul  $\text{Pt}(\text{OH})_2$  fällt aus der Lösung von Kaliumplatinchlorür  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  in Wasser (1 : 12) durch Kochen mit der berechneten Menge Natronlauge als schwarzes Pulver, welches mit starken Basen unlösliche, mit Salzsäure, Bromwasserstoffsäure und schwefliger Säure aber lösliche Salze bildet. Platinhydroxydul  $\text{Pt}(\text{OH})_2$  fällt aus der beim Kochen von Platinchlorid mit Natronlauge entstehenden Flüssigkeit mit Essigsäure als weisser, sich leicht gelb bis rostbraun färbender Niederschlag; es besitzt die Eigenschaften einer schwachen Säure und lässt sich etwa mit der Zinnsäure  $\text{Sn}(\text{OH})_4$  (S. 640) vergleichen. Oxyde des Platins.

Metallisches Platin absorbiert nascirenden Wasserstoff und bildet damit eine Legirung, welche aus Silbersalzen metallisches Silber ausfällt; die Neigung des Platins zur Aufnahme von Wasserstoff ist jedoch erheblich geringer als diejenige des Palladiums (vgl. S. 111 u. 700). Platin und Wasserstoff.

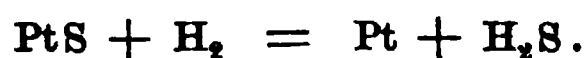
In Salpetersäure löst sich Platinhydroxydul im Gegensatz zur Zinnsäure zwar auf, fällt aber beim Verdünnen mit Wasser ähnlich wie Wismutsalz wieder heraus. Beständiger ist die Verbindung des zweiwertigen Platins mit salpetriger Säure: das Wasserstoffplatonitrit  $\text{H}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_4$ , welches mit Alkalien, alkalischen Erden und Schwermetallen gut krystallisirende Salze bildet. Platin und Stickstoff.

Durch die Einwirkung des Ammoniaks auf Platinchlorür entstehen sehr merkwürdige, Stickstoff, Wasserstoff und Platin enthaltende Verbindungen, die starke Basen darstellen und in ihrem ganzen Charakter und namentlich in ihren Verbindungen mit Säuren die grösste Analogie mit Ammoniumbasen Platinbasen.

zeigen. Durch Ersetzung der Säurereste in diesen Verbindungen durch Hydroxyle entstehen aus ihnen platinhaltige Basen, welche in ihren Eigenschaften den kaustischen Alkalien gleichen. Eine der hierher gehörigen Verbindungen erhält man, wenn man Platinchlorür längere Zeit mit kaustischem Ammoniak kocht. Aus der Lösung scheidet sich beim Verdunsten chlorwasserstoffsäures Diplatosamin  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$  in blasgelben Krystallen ab. Durch Digestion mit Silberoxyd bildet sich Chlorsilber und freies Diplatosamin  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$ . Diplatosamin ist eine starke Base, welche in Wasser leicht löslich und fast so ätzend wie Kali ist. Mit Säuren bildet es wohlcharakterisirte, in ihrem Typus und Verhalten den Ammoniumsalzen ähnliche Salze. Wird es erhitzt, so verliert es Wasser und Ammoniak und verwandelt sich in eine neue Base: das Platiniak oder Platosamin  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{O}$ , die mit Säuren ebenfalls krystallisirte Salze bildet.

Schwefel-  
platin.

Platinsulfür  $\text{PtS}$  bildet sich beim Erhitzen von Platinsalmiak mit Schwefel, sowie beim Zusammenschmelzen von Platin mit viel Schwefelkies unter Zusatz von etwas Borax; es ist grau bis schwarz und erglüht spontan beim Überleiten von Wasserstoffgas:



Das Platinsulfid  $\text{PtS}_2$  erhält man in reinem Zustande durch Erhitzen einer mit Schwefeldioxyd entfärbten Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  im zugeschmolzenen Rohre auf  $120^\circ$ ; beim Glühen unter Luftabschluss geht es in das Sulfür über. In Schwefelalkalien ist es schwer löslich und wird aus der Lösung durch Salzsäure, leichter bei Gegenwart anderer saurer Sulfide ( $\text{Sn}$ ,  $\text{Sb}$ ,  $\text{As}$ ) wieder gefällt. Bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Platinchloridlösungen fällt auch in der Kälte Schwefelplatin, aber meist nicht rein, sondern mit Platinmetall gemengt.

Platin-  
chlorür.

Platinchlorür  $\text{PtCl}_2$  entsteht beim Überleiten von Chlorgas über Platinschwamm bei  $240$  bis  $250^\circ$  und bildet ein braunes bis blaugrünes, in Wasser unlösliches Pulver.

Mit Kohlenoxyd verbindet sich Platinchlorür direkt in drei Verhältnissen:

$\text{CO} + \text{PtCl}_2$ , goldgelbe, bei  $195^\circ$  schmelzende, bei  $250^\circ$  sublimirende Nadeln;

$2\text{CO} + \text{PtCl}_2$ , blasgelbe, bei  $142^\circ$  schmelzende Nadeln;

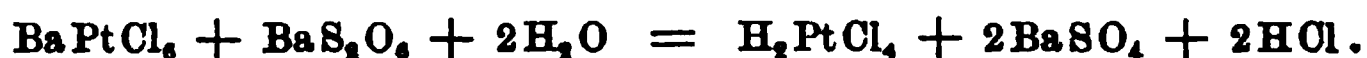
$3\text{CO} + 2\text{PtCl}_2$ , fester, orangegelber, bei  $130^\circ$  schmelzender, bei  $250^\circ$  in  $\text{CO} + \text{PtCl}_2$  übergehender Körper.

Diese Verbindungen können als Monokarbonylplatinchlorür, Dikarbonylplatinchlorür und Sesquikarbonylplatinchlorür bezeichnet werden.

Das Platinchlorür löst sich leicht in Salzsäure oder Metallchloridlösungen unter Bildung von Platinchlorwasserstoffsäure  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  und deren Salzen.

Platino-  
chlor-  
wasserstoff-  
säure.

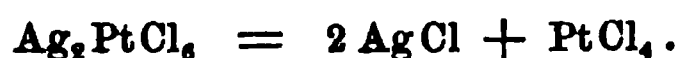
Die Platinochlorwasserstoffsäure  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  entsteht auch durch Reduktion der Platinchlorwasserstoffsäure  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , sowie durch Reduktion von Baryumplatinchlorid mittels Baryumdithionat nach der Formel:



Zur Darstellung des in der Photographie verwendeten Kaliumplatin

chlorürs  $K_2PtCl_6$  kocht man Kaliumplatinchlorid  $K_2PtCl_6$  (100 g) mit Wasser (1000 ccm) und krystallisiertem Kaliumoxalat (37 g) bis zur Lösung und läßt die entstandene dunkelrote Flüssigkeit erkalten (Vezes). Das Doppelsalz krystallisiert in rubinroten vierseitigen Prismen.

Wasserfreies Platinchlorid  $PtCl_4$  läßt sich nicht durch Auflösen von Platin in Königswasser und Abdampfen der Lösung zur Trockne ohne weiteres erhalten, weil die sich dabei bildende Platinchlorwasserstoffsäure  $H_2PtCl_6$  beim Erhitzen nicht nur Salzsäure, sondern auch Chlor abspaltet; dagegen kann man es durch Erhitzen der Platinchlorwasserstoffsäure im Chlorstrome bei  $360^\circ$  erhalten. Platinchlorid ist leicht löslich in Wasser; seine wässerige, rotbraune Lösung wird auch erhalten, wenn man das in kaltem Wasser unlösliche Silbersalz der Platinchlorwasserstoffsäure  $Ag_2PtCl_6$  mit heißem Wasser digeriert:



Aus der wässerigen Lösung krystallisieren große monokline Prismen von der Zusammensetzung  $H_2PtCl_6 \cdot 4 H_2O$ . Das Platinchlorid verhält sich also dem Goldchlorid ganz analog: es addiert Wasser unter Bildung einer zweibasischen Säure (Hittorf und Salkowski).

Mit Salzsäure und Chloriden vereinigt sich das Platinchlorid langsam in der Kälte, schneller beim Erwärmen zu äußerst beständigen Verbindungen: der Platinchlorwasserstoffsäure und deren Salzen. Die Platinchlorwasserstoffsäure  $H_2PtCl_6$  ist diejenige Verbindung, welche gemeinhin als Platinchlorid bezeichnet zu werden pflegt; sie hinterbleibt direkt beim Abdampfen der Königswasserlösungen des Platins unter öfterem Salzsäurezusatz (zur Zersetzung von Nitrosoverbindungen), ist dunkel rotbraun, zerfließlich, leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und krystallisiert mit 6 Molekülen Krystallwasser. Bemerkenswert ist die Schwerlöslichkeit ihrer Salze mit Kalium, Ammonium, Rubidium, Cäsium (S. 518), sowie mit sehr zahlreichen organischen Basen, auf der die vielfache Verwendbarkeit der Platinchlorwasserstoffsäure in der Analyse beruht.

Kaliumplatinchlorid  $K_2PtCl_6$  fällt aus einer nicht gar zu verdünnten Lösung der Platinchlorwasserstoffsäure auf Zusatz eines Kaliumsalzes in Gestalt eines schön citronengelben, schweren, krystallinischen Pulvers nieder, welches unter dem Mikroskope sich aus kleinen Oktaedern bestehend erweist. Ist in Wasser, wenngleich schwierig, löslich und krystallisiert aus der wässerigen Lösung in pomeranzengelben Oktaedern. In Weingeist ist es unlöslich. Beim Erhitzen wird es zersetzt und hinterläßt ein Gemenge von Chlorkalium und metallischem Platin. Wenn die Kaliumlösungen sehr verdünnt sind, so bewirkt Platinchlorid darin keinen Niederschlag, da eben das Kaliumplatinchlorid in vielem Wasser löslich ist. Werden aber die mit überschüssigem Platinchlorid versetzten Kaliumlösungen im Wasserbade zur Trockne abgedampft und der Rückstand mit Weingeist ausgezogen, so bleibt alles Kalium als Kaliumplatinchlorid ungelöst zurück.

Rubidium- und Cäsiumplatinchlorid gleichen mit Ausnahme der Löslichkeit in Wasser dem Kaliumplatinchlorid in allen Stücken. Sie sind aber viel schwieriger löslich in Wasser als letzteres (vgl. S. 613).

Ammoniumplatinchlorid.

Ammoniumplatinchlorid, Platinsalmiak  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ . Diese Verbindung wird aus Platinchloridlösungen durch Salmiak und andere Ammoniumsalze als schön gelber, krystallinischer, schwerer Niederschlag gefällt, der, mit Ausnahme einer etwas helleren Farbe, von dem Kaliumplatinchlorid durch seine Beschaffenheit nicht zu unterscheiden ist; wie letzteres krystallisirt das Ammoniumplatinchlorid in Oktaedern und ist in heissem Wasser ziemlich löslich, unlöslich dagegen in Alkohol und Äther. Beim Glühen hinterlässt es Platin als sogenannten Platinschwamm; es ist deshalb die Darstellung dieser Verbindung der Ausgangspunkt für die Darstellung des Platins auf nassem Wege.

Natriumplatinchlorid.

Natriumplatinchlorid  $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$  ist in Wasser und Wein-geist sehr leicht löslich und krystallisirt aus konzentrierter wässriger Lösung in grossen, hellroten, triklinen Prismen. Aus einem Gemenge von Kalium- und Natriumsalzen fällt daher überschüssiges Platinchlorid nur das Kalium. Dies Verhalten benutzt man zur Unterscheidung und Trennung von Kalium und Natrium (S. 518).

Platin und Kohlenstoff.

Mit Kohlenstoff verbindet sich das Platin beim Erhitzen leicht unter Bildung einer porösen brüchigen Masse; Platingerätschaften dürfen daher bei Abschlufs der Luft nicht mit Kohle oder organischen Substanzen erhitzt werden. Mit Cyan bildet Platin eine Reihe von Verbindungen, so das Platincyantür  $\text{Pt}(\text{CN})_2$ , den Platinocyanwasserstoff  $\text{H}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$  und Salze, welche sich von der Platinocyanwasserstoffsäure ableiten, z. B. das Platincyankalium  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ , das Platincyancyanmagnesium  $\text{MgPt}(\text{CN})_4 + 7\text{H}_2\text{O}$  und das Platincyانبaryum,  $\text{BaPt}(\text{CN})_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Diese Cyandoppelsalze sind durch grosse Krystallisationsfähigkeit und hervorragend schöne Fluoreszenzfarben ausgezeichnet; sie sind von Wichtigkeit für das Platiniren unedler Metalle auf galvanischem Wege (S. 692) und können auch Verwendung finden, um Kathodenstrahlen, Radiumstrahlen oder Röntgenstrahlen sichtbar zu machen, denn sie werden durch solche Strahlen zum Fluoresciren angeregt (vgl. S. 523).

## Iridium, Ir.

Atomgewicht Ir = 191,66. Schmelzpunkt 2200°. Spezifisches Gewicht 22,42.

Vorkommen.

Das Iridium kommt im Platinerz als Platiniridium, ausserdem aber als Hauptbestandteil des Osmiridiums vor, welches in seinem Vorkommen nicht so eng an das Platinerz gebunden ist, vielmehr auch als selbständiges Mineral auftritt.

Reindarstellung.

Zur Darstellung des Iridiums bieten sich zwei Ausgangsmaterialien dar. Das Platiniridium geht bei der Behandlung des Platinerzes mit Königswasser in Lösung und das darin enthaltene Iridium fällt beim Eindampfen der nach der Abscheidung des Platins durch Salmiaklösung hinterbleibenden Lauge, falls reduzierende Einflüsse ferngehalten werden, als violettschwarzer Iridiumsalmiak  $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ , der zwar schon in 20 Teilen Wasser löslich ist, aber nicht in mit Chlorammonium gesättigtem Wasser. Das andere Ausgangsmaterial für die Gewinnung

des Iridiums sind die beim Behandeln des Platinerzes mit Königswasser hinterbleibenden Rückstände, in welchen sich das unveränderte Osmiridium befindet. Man löst das Osmiridium, weil es sich auch im Stahlmörser nicht pulvern läßt, bei Glühhitze in geschmolzenem Zink und behandelt die entstandene Legirung mit Salzsäure; das Zink geht in Lösung und die Edelmetalle hinterbleiben in Form eines zarten schwarzen Pulvers. Dieses Pulver wird innig mit Chlornatrium gemengt und bei mäßiger Glühhitze mit Chlorgas aufgeschlossen; auch aus den Laugen von der Platinfällung pflegt man die seltenen Edelmetalle, sei es durch Eisen, sei es auf elektrolytischem Wege, als ein feines schwarzes Pulver auszufällen und kann dieses dann ebenfalls mit Chlornatrium und Chlorgas aufschließen. Aus der wässerigen Lösung der Fritte fällt konzentrierte Salmiaklösung zuerst Iridiumsalmiak, der beim Glühen metallisches Iridium hinterläßt.

Iridium wird als graues, unter dem Polirstahl Metallglanz annehmendes Pulver, oder als zusammengesinterte Masse erhalten, ist sehr strengflüssig und kann nur mittels des Knallgasgebläses (S. 124). oder, noch leichter, mittels des elektrischen Ofens (S. 432) geschmolzen werden. In geschmolzenem Zustande ist es dem Platin ähnlich, jedoch spröde, rein weiß, polirtem Stahl ähnlich sehend, bei Rotglut etwas hämmerbar.

Eigen-  
schaften.

Das Iridium ist in allen Säuren und selbst in Königswasser unlöslich, es oxydirt sich aber beim Glühen an der Luft, namentlich beim Schmelzen mit Kali und Salpeter. Mit Chlornatrium gemengt und in Chlorgas geglüht, verwandelt es sich in Chlorid.

Platin und Iridium legiren sich leicht mit einander und das in den Handel gebrachte Platin ist meist iridiumhaltig. Die Platin-Iridiumlegirungen sind spröder wie Platin, aber bis zu 20 Prozent Iridiumgehalt noch hämmerbar und von großer Widerstandsfähigkeit. Wegen letzterer Eigenschaft hat man wiederholt eine aus 90 Prozent Platin und 10 Prozent Iridium bestehende Legirung für technische Zwecke, z. B. nach dem Gutachten der Pariser Meterkommission für Aichmalse (vgl. S. 4), neuerdings auch wieder für Tiegel und Schalen versuchsweise angewendet, aber damit sehr viele Enttäuschungen erlebt, da eine scharfe Scheidung des Iridiums vom Ruthenium nicht bekannt ist und ein wenn auch noch so geringer Ruthengehalt eine derartige Legirung für technische Zwecke ganz unbrauchbar macht.

Iridium-  
legirungen.

Iridium bildet ein Sesquioxyd  $\text{Ir}_2\text{O}_3$  und ein Dioxyd  $\text{IrO}_2$ ; ersteres ist nur als blauschwarzes Pulver, letzteres auch in metallglänzenden Nadelchen erhalten worden; diese Oxyde vertragen im Gegensatz zu denjenigen des Goldes und des Platins ein Erhitzen auf mäßige Rotglut, ja das Dioxyd läßt sich sogar durch Erhitzen des fein verteilten Metalles im Sauerstoffstrome direkt erhalten. Die entsprechenden Hydroxyde  $\text{Ir}(\text{OH})_3$  und  $\text{Ir}(\text{OH})_4$  unterscheiden sich wesentlich durch

Oxyde und  
Hydroxyde.



ihre Farbe; das Hydroxydul  $\text{Ir}(\text{OH})_3$  ist gelbgrün, oxydirt sich aber leicht an der Luft zu dem indigoblauen Hydroxyd  $\text{Ir}(\text{OH})_4$ .

Verbin-  
dungen mit  
anderen  
Metalloiden.

Die dunkel braunrote Lösung, welche beim Aufschliessen von Iridium mit Kochsalz und Chlorgas erhalten wird, enthält Iridium-tetrachlorid  $\text{IrCl}_4$ , welches rein gewonnen werden kann, indem man die braune Lauge mit Alkali fällt, den blauen Niederschlag in Salzsäure auflöst und im Vakuum unter Vermeidung von Erwärmung über  $40^\circ$  zur Trockne verdampft. Es ist fast schwarz, dunkelrot durchscheinend und sehr zerfließlich; von dem Platinchlorid unterscheidet es sich außer durch die violettschwarze Färbung seiner ziemlich schwer löslichen Doppelsalze mit den Metallen der Kaliumgruppe durch die Leichtigkeit, mit der es beim Erwärmen Chlor verliert und dabei in olivengrüne Chlorüre  $\text{IrCl}_3$  und  $\text{IrCl}_2$  übergeht. Das dreiwertige Iridium bildet eine große Zahl von Ammoniakverbindungen, welche den Ammoniumbasen des Kobalts (S. 612), des Chroms und des Rhodiums analog sind.

Verwen-  
dung.

Das Iridium findet in Form seines Sesquioxids Verwendung zur Erzeugung eines glühbeständigen Schwarz auf Porzellan oder Glas; durch Mischen mit Zinkoxyd erhält man graue Porzellanfarben.

## Rhodium, Rh.

Atomgewicht Rh = 102,23. Schmelzpunkt über  $2000^\circ$ . Spezifisches Gewicht 12,1. Meist dreiwertig.

Rhodium.

Das Rhodium begleitet hier und da das Gold und das Platin in sehr geringer Menge. Es ist das kostbarste aller Edelmetalle und wird seiner wertvollen Eigenschaften wegen mit mehr als dem fünffachen Preise des Goldes bezahlt. Es ist silberweiß, metallglänzend, sehr dehnbar und hämmerbar, noch strengflüssiger als Platin und widersteht der Einwirkung aller Säuren, auch derjenigen des Königswassers, selbst in fein verteiltem Zustande vollständig. Auch wenn man das Rhodium mit viel Platin legirt, bleiben diese wertvollen Eigenschaften erhalten. Eine Legirung von nur 30 Prozent Rhodium mit 70 Prozent Platin wird von Königswasser noch nicht angegriffen, ist immer noch höchst strengflüssig und dabei sehr geschmeidig; sie würde sich daher vorzüglich zur Anfertigung chemischer Gerätschaften eignen, wenn nicht der hohe Preis des Rhodiums diese Verwendung verhinderte. Platinlegirungen mit sehr geringem Rhodiumgehalt werden natürlich von Königswasser angegriffen, und zwar geht in diesem Falle nicht nur das Platin, sondern auch das Rhodium in Lösung. Rhodium-wismutlegirungen werden, soweit ihr Rhodiumgehalt nicht den der Verbindung  $\text{RhBi}_4$  (12 Proz.) übersteigt, sogar schon von heißer Salpetersäure klar gelöst (Rössler). Anders verhalten sich die Legirungen des Rhodiums mit Gold; aus ihnen krystallisirt das Rhodium, sobald seine Menge mehr als 1 Proz. des Goldes beträgt, beim Erkalten heraus und diese Rhodiumkrystalle bleiben dann bei dem Lösen



des Goldes in Königswasser als schweres, schwarzes Pulver vollkommen unlöslich zurück. Das Rhodium spielt eine wichtige Rolle bei der Herstellung des Glanzgoldes (S. 685), denn nur durch Zusatz von Rhodium läßt sich ein Präparat erhalten, welches beim Glühen eine auf dem Porzellan festhaftende feuerbeständige Vergoldung hinterläßt. Glanzgold.

Schließt man Rhodium mit Chlornatrium und Chlorgas bei 400 bis 440° auf, löst die prachtvoll rosenrote Fritte in Wasser und versetzt mit Soda-lösung, so bleibt die Flüssigkeit klar, aber beim Erhitzen auf dem Wasserbade fällt sämtliches Rhodium als lehmgelbes Rhodiumhydroxyd  $\text{Rh}(\text{OH})_3$ . Beim Lösen des Hydroxyds in Salzsäure und Eindampfen hinterbleibt Rhodiumchlorid  $\text{RhCl}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$  als dunkelrote, zerfließliche, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Masse, welche weder beim Erhitzen noch beim Kochen mit konzentrierter Schwefelsäure Chlor oder Salzsäure verliert; gießt man die mit konzentrierter heißer Schwefelsäure erhaltene Lösung in viel Wasser, so fällt das dem violetten Chromchlorid  $\text{CrCl}_3$  ähnliche wasserfreie Rhodiumchlorid  $\text{RhCl}_3$  als ein rotes, in Wasser und Säuren ganz unlösliches Krystallpulver. Mit Alkalichloriden bildet Chlorrhodium charakteristische Doppelsalze, welche in ihrer Zusammensetzung an den Kryolith  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  erinnern, indem sie sich auch von einer sechsfachen Halogenwasserstoffsäure ableiten. Das Natriumrhodiumchlorid  $\{\text{Na}_3\text{RhCl}_6 + 9\text{H}_2\text{O}\}$  krystallisiert in großen, stark glänzenden, tief kirschroten, triklinen Prismen, die sich bereits in dem anderthalbfachen Gewichte Wasser auflösen und bei 50° in ihrem Krystallwasser schmelzen. Mit Ammoniak, mit Pyridin und mit vielen anderen Stickstoffbasen bildet das Rhodium sehr beständige, gut krystallisierende, komplexe Verbindungen, welche sehr an diejenigen des Kobalts (S. 612) erinnern. Das Rhodiumcyankalium  $\text{K}_3\text{Rh}(\text{CN})_6$  ist isomorph dem analog zusammengesetzten Ferricyankalium oder roten Blutlaugensalz (S. 606). Rhodium-  
verbin-  
dungen.

## Palladium, Pd.

Atomgewicht Pd = 106,00. Schmelzpunkt 1950°. Spezifisches Gewicht 11,8.

Das Palladium ist ein steter Begleiter des Platins in den Platin-erzen. Auch in einem Golderze Brasiliens, *Oure poudre* (faules Gold), kommt es vor. In Europa ist es bei Tilkerode im Harz mit Gold und Selenblei gefunden worden. In kleinen Mengen kommt das Palladium offenbar sehr verbreitet vor, denn das auf dem Treibherde gewonnene Silber ist fast nie frei davon. Vor-  
kommen.

Das Palladium ist am leichtesten aus dem brasilianischen Goldstaube darzustellen, welchen man mit Silber zusammenschmilzt, granuliert und mit Salpetersäure behandelt: das Palladium geht dann mit dem Silber in Lösung und kann nach dem Ausfällen des Silbers mit Salzsäure durch metallisches Zink abgeschieden werden. Gewinnung.

Das Palladium ist ein dem Silber in Farbe und Glanz, dem Platin in der Geschmeidigkeit ähnliches Metall. Es ist strengflüssiger als Silber, aber unter den Platinerzmetallen das am leichtesten schmelzbare. Über seinen Schmelzpunkt erhitzt, verflüchtigt es sich unter Ausstoßung grünlicher Dämpfe. Beim Erhitzen an der Luft läuft es stahlblau an. Elektrolytisch abgeschieden, ist es besonders hart und Eigen-  
schaften.

glänzend und kann daher als Spiegelmetall (vgl. S. 660) Verwendung finden, indem man die parabolischen Scheinwerfer aus Silber zur Erhöhung der Haltbarkeit und Lichtreflexion mit einem elektrolytischen Überzuge von Palladium versieht (Cowper-Coles). Palladium schwärzt sich nicht an der Luft wie das Silber, wird aber durch Säuren noch leichter angegriffen als dieses. Es löst sich nicht nur in Salpetersäure, in heißer Schwefelsäure und in Königswasser, sondern auch in Jodwasserstoffsäure auf.

Oxyde.

Palladiumoxydul  $\text{PdO}$  ist eine schwarze, metallglänzende Masse, welche durch direkte Vereinigung der Elemente erhalten werden kann; Palladiumdioxid  $\text{PdO}_2$  ist ebenfalls schwarz, bildet mit Säuren keine bestimmten Salze und entwickelt mit Salzsäure Chlor.

Palladium-  
hydrat.

Ein sehr merkwürdiges Verhalten zeigt das Palladium, wie wir auf S. 111 gesehen haben, gegen Wasserstoff. Beistehende Figur 285

*Beladung von Palladium mit Wasserstoff nach Wöhler.*

a Palladiumrohr, b Gasleitungsrohr, c Eudiometerrohr von 100 ccm Inhalt,  
d Zuführungsrohr für Wasserstoff.

zeigt den von Wöhler benutzten Apparat zur Darstellung des Palladiumwasserstoffs. 2 g Palladium (Palladiumrohr, elektrolytisch abgeschiedenes Palladium oder ausgeglühtes Palladiumblech) werden in a durch eine siedende Chlorkaliumlösung in Wasserstoff auf etwa  $120^\circ$  erhitzt, während durch den Apparat reines Wasserstoffgas streicht; dann läßt man im Wasserstoffstrom erkalten, schließt d, verbindet die Spitze von a mit b und erhitzt das Palladiumrohr zur Entbindung des Wasserstoffs auf freier Flamme.

Das mit Wasserstoff vollständig gesättigte Palladium entspricht in seiner Zusammensetzung etwa der Formel  $\text{Pd}_2\text{H}_3$  (Mond, Ramsay und Shields).

Diese wasserstoffreiche Substanz ist aber als Legierung von freiem Wasserstoffmetall mit der Verbindung  $\text{Pd}_2\text{H}$  aufzufassen (Troost und Hautefeuille; Krakau), denn nur die Verbindung  $\text{Pd}_2\text{H}$  besitzt eine konstante Dissoziationsspannung. Das gewöhnliche Wasserstoffpalladium enthält demnach eine 600 Volumen Gas entsprechende Menge Wasserstoff im gebundenen Zustande und außerdem etwa halb so viel im gelösten Zustande.

Wird feinkörniges, mit Alkohol und verdünnter Säure sorgfältig gereinigtes Zink mit einer 1- bis 2prozentigen angesäuerten Palladiumchlorürlösung versetzt, so überzieht es sich mit einer festhaftenden Schicht von Palladiummohr. Dieses Palladiumzink ist ein sehr kräftiges Reduktionsmittel. Das Palladium wirkt in ihm als Wasserstoffüberträger (Zelinsky). Palladium-zink.

Mit Ammonium bilden die Salze des Palladiums die Palladamine, basische Verbindungen, welche den Platinbasen analog sind. Aus einer ammoniakalischen Palladiumlösung fällt durch Salzsäure das in kaltem Wasser und in verdünnter Salzsäure unlösliche, in Ammoniak leicht lösliche Palladosaminchlorid  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ , welches beim Glühen reines Palladium hinterläßt und daher zur Reindarstellung des Palladiums benutzt wird. Das Palladiumnitrat  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  ist leicht löslich und krystallisiert aus der konzentrierten Lösung des Palladiums in Salpetersäure in zerfließlichen, braungelben, rhombischen Prismen, deren wässrige Lösung sich leicht unter Abscheidung eines basischen Salzes zersetzt. Palladium und Stickstoff.

Palladiumchlorür  $\text{PdCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  hinterbleibt beim Abdampfen der Lösung des Palladiums in Königswasser und bildet rotbraune Krystalle; die Lösung besitzt die Eigenschaft, Kohlenoxydgas zu absorbieren. Das Palladiumchlorid  $\text{PdCl}_4$  ist in freiem Zustande nicht bekannt, weil es sofort unter Chlorgasentwicklung zerfällt. Wohl aber lassen sich Doppelverbindungen des Palladiumchlorids mit anderen Chlormetallen herstellen, die den korrespondierenden Platinverbindungen analog sind (Kalium- und Ammonium-Palladiumchlorid). Palladiumchlorür.

Aus Jodsalzen (Jodkaliumlösung) fallen Palladiumsalze alles Jod in Form des schwarzen, voluminösen, in Wasser, Alkohol und Äther unlöslichen Palladiumjodürs  $\text{PdJ}_2$ . Palladiumjodür.

## Osmium, Os.

Atomgewicht  $\text{Os} = 189,55$ . Bei heller Weißglut nicht schmelzbar. Spezifisches Gewicht 22,48.

Das Osmium fehlt nie im Platinerz und kommt besonders als Osmiridium vor; man gewinnt es aus den flüchtigen Destillaten, welche beim Kochen des Platinerzes mit Königswasser oder beim Erwärmen der rohen Iridiumchloridlösung mit Salpetersäure erhalten werden, auch aus den Dämpfen, welche beim Aufschließen von Osmiridium mit Chlornatrium und feuchtem Chlor auftreten. Die Destillate können mit Salzsäure und metallischem Quecksilber oder auch mit Schwefelammonium (unter Erwärmen) gefällt werden; im ersteren Falle erhält Vorkommen und Gewinnung.

man Osmiumamalgam, im zweiten Schwefelosmium, welche beide beim Erhitzen im Wasserstoffstrome freies Osmium hinterlassen.

Eigen-  
schaften.

Das Osmium stellt eine bläulichweisse, metallisch glänzende, poröse, oder eine dichte eisenschwarze Masse dar, welche Glas ritzt. Es ist unschmelzbar selbst bei einer Temperatur, bei der das Platin verdampft. An der Luft erhitzt, verbrennt es aber leicht unter Verbreitung eines höchst penetranten, sehr charakteristischen Geruches zu flüchtigem Osmiumtetroxyd. Auch von Salpetersäure oder von Königswasser wird das Osmium zu Osmiumtetroxyd oxydirt; ja das fein verteilte Osmium nimmt im Luftstrome schon bei ganz gelindem Erwärmen Sauerstoff auf und das äusserst flüchtige Tetroxyd sublimirt dabei.

Osmiridium.

Von den Metallverbindungen des Osmiums ist die wichtigste das Osmiridium, welche in den Platinsanden und auch hier und da in den Goldsanden als Erz in breiten, glänzenden Blättern auftritt, welche das specifische Gewicht 18,8 bis 20,5 besitzen und ausser Iridium und Osmium noch wechselnde Mengen von Ruthenium und Rhodium enthalten.

Osmium-  
tetroxyd.

Das Osmiumtetroxyd (Osmiumsäureanhydrid)  $\text{OsO}_4$  bildet farblose, glänzende Nadeln oder auch kompakte, monokline Krystalle, welche bereits beim mässigen Erwärmen wachsartig erweichen, dann schmelzen und bei etwa  $100^\circ$  sieden. Der Dampf besitzt eine Dichte von 8,89 bezogen auf Luft = 1. Osmiumtetroxyd besitzt einen durchdringenden, chlorähnlichen Geruch und greift die Respirationsorgane, sowie die Augen heftig an. In Wasser ist es leicht löslich, aus seiner Auflösung fällt bei Einwirkung der meisten reduzierenden Agentien langsam metallisches Osmium nieder.

Die Osmiumsäure  $\text{H}_2\text{OsO}_4$  ist im freien Zustande nicht bekannt. Osmiumsaures Kalium  $\text{K}_2\text{OsO}_4$  erhält man, wenn eine Lösung von Osmiumtetroxyd in Kalilauge mit etwas Alkohol oder salpetrigsaurem Kalium versetzt wird. Es bildet violette, in Wasser lösliche Oktaeder.

Physiologi-  
sche Wir-  
kung.

Osmiumtetroxyd bewirkt sehr eingreifende Veränderungen in allen organischen Geweben, mit denen es in Berührung kommt, und ist daher ein starkes Gift. Die Dämpfe reizen die Schleimhäute heftig, erzeugen schmerzhafte Hautausschläge und Athembeklemmungen. In den Geweben, welche Osmiumsäure resorbirt haben, findet allmählich durch Ausscheidung metallischen Osmiums eine Schwärzung statt, welche namentlich im Auge verhängnisvoll werden kann. Die medizinische Verwendung des Osmiumtetroxyds oder des osmiumsauren Kaliums beschränkt sich daher auf Subkutaninjektionen bei epileptischen Anfällen. Dagegen wird die Osmiumsäure in der Histologie sehr vielfach zum Härten mikroskopischer Präparate verwendet. Die Unschmelzbarkeit des Osmiums bei Sauerstoffabschluss hat neuerdings zur Verwendung von Osmiumfäden für Svanlampen geführt.

Anwen-  
dung.

## Ruthenium, Ru.

Atomgewicht Ru = 100,91. Specifisches Gewicht 12,26.

Das Ruthenium ist dem Iridium in seinen Eigenschaften sehr ähnlich, zeigt aber eine noch viel größere Neigung zur Oxydation und nähert sich in dieser Hinsicht dem Osmium. Es kommt sowohl im Platinerz, als auch im Osmiridium vor, meist nur in untergeordneter Menge. Das Ruthenium ist jedoch nicht so selten wie das Rhodium. Sein Schmelzpunkt scheint dem des Iridiums nahe zu liegen. Es bildet zahlreiche Oxyde:  $\text{RuO}$ ,  $\text{Ru}_2\text{O}_3$ ,  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{RuO}_3$ , endlich  $\text{RuO}_4$ , welche als Oxydul, Sesquioxyd, Oxyd, Rutheniumsäureanhydrid und Überrutheniumsäureanhydrid bezeichnet werden.

Ferner kennt man vom Ruthenium ein Chlorür  $\text{RuCl}_2$ , ein Trichlorid  $\text{RuCl}_3$  und ein Tetrachlorid  $\text{RuCl}_4$ .

## Tellur, Te.

*Synonyma: Aurum paradoxum; Metallum problematum.*

Atomgewicht 127,10. Schmelzpunkt gegen  $450^\circ$ ; Siedepunkt gegen  $1400^\circ$ .  
Specifisches Gewicht 6,2.

Tellur ist ein seltenes Element, welches nur in sehr kleinen Mengen Vorkommen. gediegen vorkommt, gewöhnlich aber in Verbindung mit Gold, Silber, Blei, Wismut (vgl. S. 655) als Schrifttellur, Weifstellur, Blättererz, Tetradymit, namentlich in Siebenbürgen, Ungarn, Kalifornien, Virginien, Brasilien, Bolivia und im Altai.

Tellur wird auf der Blei- und Silberhütte zu Schemnitz in Ungarn Darstellung. dargestellt, indem man die Tellurerze in etwas mehr als das doppelte Gewicht siedender konzentrierter Schwefelsäure einträgt, wobei Gold und Kieselsäure zurückbleiben, Tellur und unedle Metalle in Lösung gehen. Aus der mit Wasser verdünnten Lösung wird das Tellur durch schweflige Säure ausgefällt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und zusammengeschmolzen. — Um aus diesem käuflichen Tellur ein ganz reines Metall zu erhalten, verwandelt man es in das basische Nitrat (siehe unten), reinigt dieses durch häufiges Umkrystallisiren, erhitzt es im Wasserstoffstrome und destillirt das hinterbleibende Tellurmetall im Vakuum.

Das Tellur ist bläulichweiß, besitzt Metallglanz, leitet Wärme und Elektrizität mäßig gut und krystallisirt isomorph mit dem „metallischen“ Selen in silberglänzenden Rhomboedern. Es vereinigt sich in der Wärme, wie das Selen, mit Wasserstoff zu Tellurwasserstoff  $\text{H}_2\text{Te}$ , mit Sauerstoff zu Tellurdioxyd  $\text{TeO}_2$ . In rauchender Schwefelsäure löst es sich mit Purpurfarbe auf und wird durch Wasser wieder als freies Tellur in Gestalt eines schwarzen, amorphen Pulvers niedergeschlagen; wird das Erhitzen zu lange fortgesetzt, so geht das Tellur (wie das Silber, Kupfer und viele andere Metalle) unter Entwicklung von Schwefeldioxyd in ein Tellursulfat über. Eigenschaften.

**Metallverbindungen.** Wie das Osmium mit dem Iridium, so vereinigt sich auch das Tellur mit den Edelmetallen zu Substanzen, welche trotz ihres metallischen Charakters nicht als Legirungen, sondern als Verbindungen nach festen Verhältnissen aufzufassen sind.

**Tellurgold.** Tellurgold  $Au_2Te_3$  findet sich in Verbindung mit Tellursilber als Schrifterz, nach der Formel  $Ag_2Te + Au_2Te_3$  zusammengesetzt, vorzugsweise in Siebenbürgen. Tellurgold enthaltende Mineralien sind ferner das Weifstellurerz (Au, Ag, Pb, Te und S) und das Blättertellur (Au, Ag, Cu, Pb, Te und S), beide ebenfalls in Siebenbürgen vorkommend.

**Tellurplatin.** Tellurplatin  $PtTe_2$  erhält man durch gelindes Erhitzen beider Grundstoffe in fein vertheiltem Zustande und Entfernen des Überschusses an Tellur durch kochende Kalilauge als graues krystallinisches Pulver, in Form von Oktaedern krystallisirt erhält man es durch Schmelzen der Metalle unter einer Boraxdecke und Ausziehen der Schmelze mit kalter, verdünnter Salpetersäure.

**Atomgewicht.** Das Atomgewicht des Tellurs ist noch nicht mit der wünschenswerthen Sicherheit bekannt; doch läßt sich jetzt mit Bestimmtheit behaupten, daß es größer als dasjenige des Jods ist. Es fanden:

Berzelius . . . . .	1812	127,9
Berzelius . . . . .	1818	127,9
Berzelius . . . . .	1832	127,3
v. Hauer . . . . .	1857	126,9
Wills . . . . .	1879	126,8
Brauner . . . . .	1883	124,5
Brauner . . . . .	1889	126,5
Staudenmaier . . . . .	1895	126,3
Metzner . . . . .	1898	126,9
Chikashigé . . . . .	1898	126,6

Mittel  $Te = 126,76$ .

**Tellurwasserstoff.** In den Verbindungen mit Wasserstoff und mit Sauerstoff zeigt das Tellur eine ziemlich weitgehende Analogie mit Schwefel und Selen. Schmilzt man Tellur mit Zink zusammen und zersetzt die Schmelze durch Salzsäure, so erhält man Tellurwasserstoff  $H_2Te$  als ein sehr giftiges, farbloses, übelriechendes Gas, das sich in Alkalien mit roter Farbe auflöst.

**Tellurdioxyd und tellurige Säure.** Das Tellurdioxyd ist farblos, sublimirt in kleinen Oktaedern und schmilzt bei Rotglut; die tellurige Säure ist ziemlich schwer löslich und sehr unbeständig; sie zerfällt schon beim Erwärmen ihrer wässerigen Lösung auf  $40^\circ$  unter Abscheidung von Tellurdioxyd.

**Tellurtrioxyd und Tellursäure.** Die Tellursäure krystallisirt als normales Hydrat  $Te(OH)_6$  in monoklinen Prismen, die langsam, aber reichlich in Wasser löslich sind und beim Trocknen in der Wärme in das der Schwefelsäure entsprechende Hydrat  $H_2TeO_4$  (specifisches Gewicht 3,4) und bei  $160^\circ$  in orangegelbes Tellurtrioxyd  $TeO_3$  übergehen. Die Salze der Tellursäure zeigen nur wenig Analogie mit den Sulfaten; so krystallisirt z. B. das Baryumsalz  $BaTeO_4$  mit 3 Molekülen Wasser und ist in Salzsäure leicht löslich; die Tellurate der Schwermetalle sind dagegen unlöslich.

Durch Eintragen von metallischem Tellur in verdünnte Salpetersäure, Abdampfen und Umkrystallisiren erhält man ein basisches Nitrat  $\text{OTe} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{smallmatrix} \text{Te} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{NO}_3 \end{smallmatrix}$ , welches durch seine grofse Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet ist und sich daher besonders zur Reindarstellung von Tellurverbindungen eignet.

Tellurnitrat.

Die löslichen und namentlich die flüchtigen Verbindungen des Tellurs besitzen, wie diejenigen des Osmiums und Rutheniums, sehr starke physiologische Wirkungen und erzeugen schon beim Einatmen leicht hartnäckige Erkrankungen des Nervensystems und speciell der Augen. Hat eine Aufnahme von Tellur durch den Organismus stattgefunden, so erkennt man dies sofort daran, daß der Atem und Schweiß einen sehr widerwärtigen Knoblauchgeruch annimmt (vgl. S. 656). An diesem lästigen Übelstand sind auch die Versuche gescheitert, Tellurverbindungen in die Heilkunde einzuführen.

Physiologische Wirkung.

## Allgemeines über die seltenen Edelmetalle und deren Begleiter.

Osmium und Iridium wurden im Jahre 1803 von Tennant entdeckt, das Palladium im selben Jahre von Wollaston. Im Jahre 1804 entdeckte Wollaston auch das Rhodium, während das Ruthenium erst im Jahre 1845 von Claus aufgefunden wurde. Das Tellur wurde von den früheren Mineralogen als *Aurum paradoxum* oder *Metallum problematum* bezeichnet, bis es Müller v. Reichenstein 1782 und Klaproth 1798 näher untersuchten und als Grundstoff erkannten, dem sie den Namen Tellur (vom lateinischen *tellus*, die Erde) gaben. Das Iridium verdankt seinen Namen der Vielfarbigkeit seiner verschiedenen Salze und Oxyde, das Osmium (*ὀσμή*, *osme*, der Geruch) den seinen dem penetranten Geruch seines flüchtigen Tetroxydes, das Rhodium ist nach der rosenroten Farbe seiner Salze (vom griechischen *ῥοδινός*, *rhodinos*, rosenrot) benannt worden.

Geschichtliches.

Von den seltenen Edelmetallen nimmt das Rhodium insofern eine Sonderstellung ein, als es nächst dem Golde am leichtesten und schnellsten durch Reduktionsmittel oder durch Beizenfarbstoffe aus seinen Lösungen fällbar ist; man hat es dann nur noch von dem Golde zu trennen, was bei der Unlöslichkeit des Rhodiums in Königswasser, die durch die Anwesenheit von Gold nicht wesentlich beeinflusst wird, eine sehr leichte Aufgabe ist. Beim Tellur kommt in erster Linie die Trennung von Gold in Frage, da das Tellurgold in der Natur vorkommt. Man scheidet dieses von unedlen Erzen (Antimon, Arsen) durch Ausziehen mit heißer Salzsäure, löst in Königswasser, fällt nach Entfernung der überschüssigen Salpetersäure das Gold durch Eisenvitriollösung und das Tellur aus dem Filtrat durch Schwefeldioxydgas. Die Scheidung des Osmiums von den übrigen Edelmetallen bietet, wenn die Aufschließung der Erze gelang, die meist keine leichte Operation ist, keine besonderen Schwierigkeiten; sie gründet sich auf die Flüchtigkeit des Osmiumtetroxyds. Schwieriger ist schon die Trennung des Platins vom Iridium trotz der erheblichen Löslichkeitsunterschiede ihrer Salmiakdoppelsalze, und die quantitative Scheidung des Iridiums vom Ruthenium ist noch ein ganz ungelöstes Problem. Das Palladium ist, ähnlich wie das Silber, durch mehrere unlösliche Salze sehr scharf gekennzeichnet; an dem schwarzen Jodür wird es leicht erkannt und auch die Trennung von den übrigen Edelmetallen gestaltet sich relativ einfach.

Erkennung und Scheidung.



Allgemeines über die Eigenschaften der Elemente und ihrer Verbindungen.

Triaden.

Eine nähere Betrachtung der Atomgewichte läßt nahe Beziehungen derselben zu den Eigenschaften der Elemente, zu ihrem chemischen Charakter, in unzweifelhafter Weise erkennen. So beobachtet man, daß gewisse chemisch sich sehr nahe stehende Grundstoffe auch ähnliche Atomgewichte haben, so z. B. folgende Gruppen von je drei Grundstoffen:

Chrom,	Nickel,	Silber,	Gold,	Blei,
Mangan,	Kobalt,	Palladium,	Platin,	Thallium,
Eisen;	Kupfer;	Rhodium;	Iridium;	Quecksilber.

Aber andere Elemente, welche ebenfalls natürliche Gruppen von je drei Gliedern (Triaden) bilden, zeigen außerordentlich verschiedene Atomgewichte. In diesen Fällen ist das Atomgewicht des mittleren Gliedes meist annähernd das arithmetische Mittel aus den Atomgewichten des ersten und letzten Gliedes:

	Differenz		Differenz
Kalium . . . . . 38,82	45,93	Chlor . . . . . 35,18	44,16
Rubidium . . . . . 84,75	47,14	Brom . . . . . 79,34	46,55
Cäsium . . . . . 131,89		Jod . . . . . 125,89	
Silicium . . . . . 28,18	43,75	Magnesium . . . . . 24,10	40,79
Germanium . . . . . 71,93	46,17	Zink . . . . . 64,91	46,64
Zinn . . . . . 118,10		Cadmium . . . . . 111,55	

Wie man sieht, sind die Differenzen einander ähnlich, aber nicht völlig gleich; in jeder Reihe ist die Differenz zwischen dem ersten und zweiten Gliede etwas kleiner, als die Differenz zwischen dem zweiten und dritten.

Periodische Reihen.

Ordnet man ferner die Elemente nach der Größe ihrer Atomgewichte in Reihen (periodische Reihen), so läßt sich mit dem Ansteigen des Atomgewichtes eine stufenweise Änderung der Eigenschaften wahrnehmen. Welche Grundstoffe mit einander vergleichbar sind, ist in der auf Seite 61 gegebenen Tabelle der Atomgewichte bereits durch Querstriche angedeutet; noch deutlicher tritt dies in nebenstehender Anordnung hervor (periodisches System).

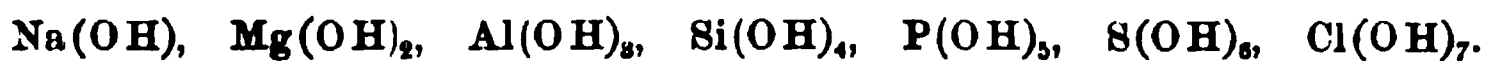
Periodisches System.

Der Charakter dieser Elemente verändert sich mit wachsender Größe der Atomgewichte periodisch, d. h. in allen Horizontalreihen auf gleiche Art, so daß entsprechende Glieder der Reihen Analoga sind und gleiche Formen von Verbindungen bilden; gleiche Wertigkeit zeigen. Bei den Elementen der dritten Reihe z. B., welche sich mit Ausnahme des Argons alle mit Sauerstoff verbinden, beobachten wir, daß den sieben Gliedern mit dem Ansteigen der Atomgewichte sieben verschiedene Hydroxylderivate entsprechen, indem das Natrium nur

Natürliches System der chemischen Grundstoffe.

Hydroxyde: $M(OH)$ Hydrüre: $M_2H$	$M(OH)_2$ $MH$	$M(OH)_3$ $M_2H_3$	$M(OH)_4$ $MH_4$	$M(OH)_5$ $MH_5$	$M(OH)_6$ $MH_6$	$M(OH)_7$ $MH$	$M(OH)_8$ —	$M(OH)_9$ —	$M(OH)_{10}$ $M_2H_2$
<b>H</b> 1,00				<b>He</b> 4,00					
<b>Li</b> 6,97	<b>Be</b> 9,01	<b>B</b> 10,86	<b>C</b> 11,91	<b>N</b> 13,93	<b>O</b> 15,88	<b>F</b> 18,91		<b>Ne</b> 19,86	
<b>Na</b> 22,88	<b>Mg</b> 24,10	<b>Al</b> 26,91	<b>Si</b> 28,18	<b>P</b> 30,75	<b>S</b> 31,83	<b>Cl</b> 35,18		<b>Ar</b> 39,70	
<b>K</b> 38,82	<b>Ca</b> 39,76	<b>Se</b> 43,78	<b>Ti</b> 47,79	<b>Y</b> 50,99	<b>Cr</b> 51,74	<b>Mn</b> 54,57	<b>Fe</b> 55,60	<b>Ni</b> 58,41	<b>Co</b> 59,07
<b>Cu</b> 63,12	<b>Zn</b> 64,91	<b>Ga</b> 69,50	<b>Ge</b> 71,93	<b>As</b> 74,45	<b>Se</b> 78,58	<b>Br</b> 79,34		<b>Kr</b> 81,00	
<b>Rb</b> 84,75	<b>Sr</b> 86,95	<b>Y</b> 88,35	<b>Zr</b> 89,72	<b>Nb</b> 93,02	<b>Mo</b> 95,26		<b>Ru</b> 100,91	<b>Rh</b> 102,23	<b>Pd</b> 106,00
<b>Ag</b> 107,11	<b>Cd</b> 111,55	<b>In</b> 113,10	<b>Sn</b> 118,10	<b>Sb</b> 119,52		<b>J</b> 125,89	<b>Te</b> 127,10	<b>Xe</b> 127,10	
<b>Cs</b> 131,89	<b>Ba</b> 136,39	<b>La</b> 137,59	<b>Ce</b> 138,00	<b>Pr</b> 139,41	<b>Nd</b> 142,52	<b>Sa</b> 149,20			
<b>Gd</b> 155,57		<b>Tb</b> 158,80		<b>Er</b> 164,70		<b>Tu</b> 169,40			
		<b>Yb</b> 171,88		<b>Ta</b> 181,45	<b>W</b> 183,00		<b>Os</b> 189,55	<b>Ir</b> 191,66	<b>Pt</b> 193,41
<b>Au</b> 195,74	<b>Hg</b> 198,50	<b>Tl</b> 202,61	<b>Pb</b> 205,36	<b>Bi</b> 206,54					
			<b>Th</b> 230,80		<b>U</b> 237,77				

ein Hydroxyl zu binden imstande ist, die folgenden Grundstoffe aber je ein weiteres Hydroxyl, bis zu dem gegen Hydroxyl in der Überchlorsäure (S. 288) siebenwertigen Chlor:



Dieser Ordnung entspricht gleichzeitig ein Abnehmen der basischen und Wachsen der sauren Eigenschaften.

Es zeigt sich ferner, daß nicht nur die Hydroxyde, sondern auch die Hydrüre der Grundstoffe in ihrer Zusammensetzung periodische Regelmäßigkeiten aufweisen, daß aber die Valenz der Elemente (vergl. S. 75) gegen Wasserstoff eine andere ist als gegen Hydroxyl. Gegen Sauerstoff haben einige Elemente (z. B. Natrium, Kalium, Rubidium, Baryum) wieder eine ganz abweichende Wertigkeit, so daß also die Valenz sicher nicht eine konstante Eigenschaft der chemischen Atome genannt werden kann. Wohl aber sind die Eigenschaften der chemischen Verbindungen in hohem Grade von der Valenz abhängig, mit der das betreffende Element auftritt, häufig in

Haupt-  
reihen und  
Neben-  
reihen.

Spiral tafel  
des periodi-  
schen Ge-  
setzes.

höherem Grade, als von dem Atomgewicht. So sind z. B. sechs auf das Scandium folgende Grundstoffe (Titan, Vanadin, Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt), so lange sie dreiwertig auftreten, dem Aluminium nahe verwandt und fähig zur Bildung von Alaunen (Piccini). In diesem und noch in anderen Fällen, wie z. B. bei den auf das Ruthenium, auf das Lanthan und auf das Osmium folgenden Elementen überwiegt die Analogie der Horizontalreihen und wir haben dann eine mehr oder weniger große Anzahl ähnlicher Elemente, die sich in ihrem Atomgewichte sehr nahe stehen. In den meisten Fällen überwiegt jedoch die Analogie der Vertikalreihen, und zwar sind hier die einander analogen Elemente meist noch durch ein in seinem Atomgewicht dazwischenstehendes Element getrennt, welches einer Nebenreihe angehört (die Hauptreihen sind oben kursiv gedruckt). So ist z. B. das Germanium und das Zinn dem Silicium sehr viel ähnlicher, als das Titan und das Zirkon, welche mit Cer und Thor die Nebenreihe der vierwertigen Elemente bilden; an das Magnesium schließt sich auf das engste das Zink und das Cadmium, dann auch das Quecksilber an, während Calcium, Strontium, Baryum hier die Nebenreihe bilden. Dieser Mangel des Systems wird vermieden durch die in Beilage III dieses Buches gewählte graphische Konstruktion.

Durch einen Nullpunkt geht ein Bündel von 10 Strahlen oder 20 Halbstrahlen, die also lauter Winkel von 18 Grad mit einander bilden. Vom Nullpunkt aus gerechnet wird auf jeden Strahl der Reihe nach das Atomgewicht der verschiedenen Grundstoffe in beliebiger Längeneinheit aufgetragen. Die (in Beilage III rot gezeichnete) Verbindungskurve aller dieser Punkte ergibt eine Spirale von großer Regelmäßigkeit. Jede Familie der Grundstoffe kommt auf einen durchgehenden Strahl zu liegen, und zwar verteilen sich die beiden Zweige jeder Familie so auf die beiden Hälften des Strahles, daß die Hauptreihe sich auf der einen, die Nebenreihe auf der andern Hälfte befindet (Erdmann und Koethner). Die benachbarten Elemente mit ähnlichen Eigenschaften finden sich bei der gewählten Anordnung stets auf aufsteigendem Kurvenaste bei schwacher Krümmung, die typischen Elemente (Helium bis Fluor) dagegen auf absteigendem Kurvenast bei starker Krümmung. Eine Abweichung vom Kurvenzug kommt nur bei mangelhaft untersuchten Elementen vor und läßt einen Schluß auf ungenau bestimmtes Atomgewicht selbst dann zu, wenn das Atomgewicht noch zwischen die Atomgewichte der Nachbarelemente fällt.

Auch auf das Atomvolumen läßt sich nach Lothar Meyer und K. Seubert eine Klassifikation der Grundstoffe aufbauen; es ergeben sich eine Reihe von Gesetzmäßigkeiten, wenn man die Atomgewichte als Abscissen, die Atomvolumina als Ordinaten aufträgt (Fig. 286).

Andere Gesetzmäßigkeiten lassen sich wieder besser durch Tabellen erläutern. So zeigen z. B. die schweren wie die leichten Edelmetalle, an denen wir hier auch trotz seiner geringen Luftbeständigkeit das Silber hinnehmen wollen, mit sinkendem Atomgewicht merkwürdigerweise ein noch stärkeres Sinken des Atomvolumens, so daß für die spezifischen Gewichte beim Osmium ein absolutes und beim Ruthenium ein relatives Maximum entsteht (siehe Tabelle auf S. 710).



	Atom- gewicht	Differenz	Specif. Gewicht	Atom- volum	Elektrische Leitfähigkeit
Gold . . . . .	195,74		19,33	10,1	45
Platin . . . . .	193,41	2,33	21,48	9,0	7
Iridium . . . . .	191,66	1,75	22,42	8,6	2?
Osmium . . . . .	189,55	2,11	22,48	8,4	—
Silber . . . . .	107,11		10,5	10,2	63
Palladium . . . . .	106,00	1,11	11,5	9,0	8
Rhodium . . . . .	102,23	3,77	12,1	8,5	—
Ruthenium . . . . .	100,91	1,32	12,26	8,2	—

Dabei äußert sich die Abnahme der metallischen Eigenschaften durch den in der letzten Rubrik verzeichneten kolossalen Absturz im Leitvermögen.

Typische  
Elemente.

Die typischen Elemente (erster absteigender Kurvenast auf Beilage III, zweite Horizontalreihe im System S. 707) schliessen sich im allgemeinen näher an die zugehörige Hauptreihe (auf S. 707 kursiv gedruckt), als an die Nebenreihe an (Mendelejeff). So ist der Kohlenstoff dem Silicium (Germanium, Zinn, Blei) näher verwandt, als dem Titan (Zirkon, Cer, Thor), der Stickstoff steht dem Phosphor (Arsen, Antimon, Wismut) näher, als der Vanadingruppe, der Sauerstoff und das Fluor gleichen zweifellos mehr dem Schwefel bzw. dem Chlor, als dem Chrom und dem Mangan. Indessen ist bemerkenswert, daß die ersten der typischen Elemente in ihrem Verhalten merkwürdig zu der nächstfolgenden Hauptgruppe hinneigen: das Lithium ahmt bezüglich der Löslichkeit (freilich nicht bezüglich der Zusammensetzung) seiner Verbindungen das Magnesium ganz täuschend nach, das Beryllium zeigt eine anomale Analogie mit dem Aluminium, das Bor mit dem Silicium. Umgekehrt zeigen die letzten der typischen Elemente bereits eine gewisse Ähnlichkeit mit Grundstoffen von geringem Atomgewicht: das Neon mit dem Helium und das Fluor mit dem Sauerstoff<sup>1)</sup>. Auch die letzten, schwersten aller Elemente nähern sich in ihren Eigenschaften den vorherstehenden Vertikalreihen: das Quecksilber und das Thallium ahmen das Silber hinsichtlich der Zusammensetzung und der Eigenschaften einiger ihrer Verbindungen nach, das Gold folgt zwar den Alkalimetallen, insofern es ein Hydroxydul  $\text{AuOH}$  und ein Chlorür  $\text{AuCl}$  liefert, aber schließt sich andererseits dem Kobalt, Rhodium, Iridium mit einem Hydroxyd  $\text{Au(OH)}_3$  an; das Blei tritt mit Vorliebe zweiwertig auf und seine entsprechenden Salze sind dann denen der alkalischen Erden zum Verwechseln ähnlich; das Wismut bildet gern in dreiwertiger Form basische Salze, wie das Aluminium. Das Element mit dem höchsten Atomgewicht, das Uran, zeigt in seinem

<sup>1)</sup> Nach Weinland ersetzt F leicht den Sauerstoff, wenn er mit Si, B, As, Mo, J, Mn, Bi verbunden ist; Fluor stände demnach zwischen dem Sauerstoff und den Halogenen.

gesamten Auftreten eine unverkennbare Unsicherheit, liefert die mannigfaltigsten Verbindungen mit stets wechselnder Valenz und scheint die ganze Schar der Elemente nachahmen zu wollen. Dieses höchst auffällige Verhalten der letzten Glieder unseres Systems macht es sehr wahrscheinlich, daß mit dem Uran die ganze Reihe in der That zu Ende ist; die Auffindung von neuen Grundstoffen mit noch höheren Atomgewichten ist nicht zu erwarten. Wohl aber zeigt das System noch eine Reihe von Lücken, welche voraussichtlich in den nächsten Jahrzehnten noch ausgefüllt werden. Das rationelle Studium der seltenen Erden ist z. B. erst in neuester Zeit ermöglicht, seit große Mengen von Thor und Cer für Beleuchtungszwecke gefördert werden; hier sind am ersten neue Aufschlüsse zu erwarten und die Stellung der Gadolinitmetalle im System bedarf noch der Bestätigung. Das Tellurmetall gehört auf Grund neuerer Forschungen zur Osmiumgruppe und ahmt nur in einigen seiner Verbindungen den Schwefel und das Selen in ähnlicher Weise nach, wie das Blei das Baryum nachahmt.

Döbereiner machte im Jahre 1829 auf jene Gruppen sehr ähnlicher Grundstoffe aufmerksam, welche er als Triaden bezeichnete. Im Jahre 1856 hat dann Hinrichs, 1862 Chancourtois, 1864 Newlands Betrachtungen über die Abhängigkeit der Eigenschaften der Elemente von ihrem Atomgewicht angestellt, aber erst 1869 hat Mendelejeff es bestimmt ausgesprochen, daß die Eigenschaften der Grundstoffe periodische Funktionen ihres Atomgewichtes sind, und ungefähr gleichzeitig veröffentlichte Lothar Meyer Spekulationen über den gleichen Gegenstand, in denen er namentlich das Atomvolumen der Elemente der Betrachtung zu Grunde legte. Eine spiralförmige Anordnung der chemischen Grundstoffe nach steigendem Atomgewicht hat zuerst Baumhauer im Jahre 1870 versucht. Mendelejeff verdanken wir jene kühnen Voraussagungen neuer Elemente, welche später durch die Entdeckung des Scandiums, des Galliums und namentlich des Germaniums eine glänzende Bestätigung fanden. Damit schien das System, bis auf die seltenen Erden, für welche es an Scheidungsmethoden mangelt, im wesentlichen abgeschlossen; in den letzten Jahren hat es aber durch die Entdeckung der Edelgase eine unerwartete, sehr wichtige Ergänzung erfahren. Seit wir nun wissen, daß es Gase giebt, welche an Indifferenz mit den Edelmetallen wetteifern und daher sehr schwer zu charakterisiren sind, gewinnt die Annahme an Wahrscheinlichkeit, daß auch die zwischen Wasserstoff und Helium, sowie zwischen Helium und Lithium bestehenden Lücken noch einmal ausgefüllt werden könnten.

Geschichtliches.

Alle Metalle, d. h. alle einfachen, nicht polymerisirten Grundstoffe, deren Moleküle nur aus einem einzigen Atome bestehen (vgl. S. 39, 65, 71), leiten Wärme und Elektrizität. Setzt man die Leitfähigkeit des Silbers gleich 100, so ergeben sich für andere Gebrauchsmetalle umstehende Werte.

Elektrochemie.

Für praktische Zwecke merke man sich, daß der Widerstand eines Leiters von 1 m Länge und 1 qmm Querschnitt für Kupfer  $\frac{1}{55}$ , für Messing, Eisen, Platin, Zink, Zinn etwa  $\frac{1}{10}$ , für Neusilber und ähnliche Legierungen  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{2}$ , für Quecksilber rund 1 (bei 0° genau 0,941) Ohm, für Kohle aber je nach ihrer mehr oder weniger graphitartigen Beschaffenheit 100 bis 1000 Ohm beträgt.

Leitfähigkeit einiger Metalle für Wärme und für Elektrizität.

	Wärme	Elek- tricität		Wärme	Elek- tricität
Silber . . . . .	100	100	Blei . . . . .	8,4	10,7
Kupfer . . . . .	73,2	79,3	Platin . . . . .	8,4	10,3
Gold . . . . .	53,2	58,5	Wismut . . . . .	1,8	1,9
Eisen . . . . .	11,9	13,0			

Es ist also eine Eigenschaft der aus freien Atomen bestehenden Moleküle, diejenige Form der Bewegung, welche wir als Wärme oder Elektrizität bezeichnen, von Molekül zu Molekül zu übertragen. Man nennt solche Elektrizitätsleiter Leiter erster Klasse. Verunreinigung stört die Leitfähigkeit der Leiter erster Klasse erheblich; ebenso Erwärmung. Das Kupfer z. B. zeigt bei verschiedenen Temperaturen folgende ganz verschiedene Widerstände:

Temperatur . . .	+ 100°	+ 21,4°	0°	— 103°	— 200°
Widerstand . . .	5,17	3,93	3,61	2,07	0,41.

Der Widerstand der Metalle nimmt also mit sinkender Temperatur sehr stark ab und wird vermutlich beim absoluten Nullpunkt für alle wahren Metalle Null (vgl. S. 76 und 653).

Zunahme des Leitungswiderstandes einiger Metalle und Legierungen beim Erwärmen.

	Specif. Wider- stand i. C. G. S.- Einheiten bei 0° C.	Procent-Zu- nahme 0 bis 100° C.		Zusammen- setzung	Specif. Wider- stand i. C. G. S.- Einheiten bei 0° C.	Procent-Zu- nahme 0 bis 100° C.
Silber . . . . .	1,468	40,0	Aluminium-Kupfer	94 : 6	2,904	38,1
Kupfer . . . . .	1,561	42,8	Aluminium-Titan .	—	3,887	29,0
Gold . . . . .	2,197	37,7	Aluminium-Silber .	94 : 6	4,641	23,8
Aluminium . . .	2,665	43,5	Gold-Silber . . . .	90 : 10	6,280	12,4
Magnesium . . .	4,355	38,1	Kupfer-Aluminium	97 : 3	8,847	8,97
Zink . . . . .	5,751	40,6	Kupfer-Nickel-Alu- minium . . . . .	87 : 6,5 : 65	14,912	6,45
Eisen . . . . .	9,065	62,5	Platin-Rhodium . .	90 : 10	21,142	14,3
Cadmium . . . .	10,023	41,9	Nickel-Eisen . . . .	95 : 5	29,452	20,1
Palladium . . . .	10,219	35,4	Neusilber . . . . .	Cu <sub>3</sub> Zn <sub>3</sub> Ni <sub>2</sub>	29,982	2,73
Platin . . . . .	10,917	36,69	Platin-Iridium . . .	Pt <sub>4</sub> Ir	30,896	8,22
Nickel . . . . .	12,323	62,2	Platin-Silber . . . .	Pt Ag <sub>4</sub>	31,582	2,43
Zinn . . . . .	13,048	44,0	Platinoid . . . . .	—	41,731	3,1
Thallium . . . .	17,633	39,8	Manganin . . . . .	—	46,678	0,0
Blei . . . . .	20,380	41,1	Eisenmangan . . . .	88 : 12	67,148	12,7
Quecksilber . . .	94,070	38,88				
Wismut . . . . .	108,100	—				



Die Zunahme des Leitungswiderstandes beträgt also für reine Metalle rund 0,4 Prozent für jeden Grad. Offenbar übt die Wärmebewegung einen störenden Einfluß auf die Elektrizitätsleitung aus; aber auch die mit der Temperaturerhöhung verbundene Verminderung der Dichte spielt hier eine Rolle. Verdichtet man die Metalle durch Drucke bis zu 1000 Atmosphären, so erzielt man dem entsprechend eine Vermehrung der Leitfähigkeit (Lussana).

Eine zweite Klasse bilden die nichtmetallischen Elektrizitätsleiter, welche ein ganz anderes Verhalten zeigen und als Leiter zweiter Klasse bezeichnet werden. Ihr Leitvermögen ist beim absoluten Nullpunkte gleich Null und scheint nur durch äußere Störungen veranlaßt; bei niedriger Temperatur gering, wird es durch Wärmezufuhr oder Verunreinigung erhöht und begünstigt, durch Druck dagegen herabgesetzt. Folgende Zahlen geben ein Bild von dem Widerstande eines Kohlenstabes, wie er für Glühlampen Verwendung findet:

Leiter zweiter Klasse.

Temperatur . . . .	+ 100°	0°	— 100°	— 182°
Ohm . . . . .	3835	3953	4079	4180.

Bei den Gasen ist die Verminderung der Leitfähigkeit durch Kompression, die Verbesserung durch Verdünnung eine so starke, daß man die verdünnten Gase gelegentlich auch als Leiter dritter Klasse bezeichnet hat (Ebert). Indessen scheint doch die Verschiedenheit der Leiter aller drei Klassen keine principielle zu sein. Auch bei den Gasen zeigen diejenigen eine hervorragende Leitfähigkeit, deren Moleküle wie die der Metalle nur aus einem Atom bestehen (die Edelgase). Und ein Zunehmen der Leitfähigkeit mit der Verdünnung ist in gewissem Sinne auch bei vielen geschmolzenen und feuchten Leitern zu beobachten, welche entschieden den Leitern zweiter Klasse zugerechnet werden.

Leiter dritter Klasse.

Sobald die Metalle mit Metalloiden Verbindungen eingehen, werden sie zu Nichtleitern; im Schmelzflusse oder in wässriger Lösung verhalten sich solche Metallverbindungen jedoch anders, hier zeigen sie eine gewisse Leitfähigkeit, die freilich nur einen sehr geringen Bruchteil von derjenigen des ungebundenen Metalles ausmacht; geschmolzenes Chlorsilber, gelöstes Chlorkupfer z. B. weisen eine Leitfähigkeit auf, die unter den günstigsten Verhältnissen  $\frac{1}{100\,000}$  bis  $\frac{1}{1\,000\,000}$  der Leitfähigkeit des in der Schmelze oder in der Lösung enthaltenen Silbers und Kupfers beträgt. Auch die Wasserstoffverbindungen sauren Charakters verhalten sich darin den Metallverbindungen ganz analog: wasserfreier verflüssigter Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff, Jodwasserstoff, wasserfreie Flußsäure, konzentrierte Schwefelsäure und andere starke Säuren leiten an sich den elektrischen Strom nicht, geben aber mit dem im reinen Zustande ebenfalls nichtleitenden Wasser (S. 134) Mischungen, welche sich von den Komponenten wesentlich durch ihre Leitfähigkeit unterscheiden. Alle feuchten Leiter beanspruchen nun ein besonderes Interesse, weil bei ihnen die Stromleitung nur gleichzeitig mit dem Transport von Materie stattfindet und weil wir seit Faraday wissen, daß in solchen Lösungen oder Schmelzen freie Affinitäten eine besondere Rolle spielen. Wie bei den Metallen die freien Atome die Elektrizitätsleitung besorgen, so übernehmen bei

Geschmolzene und feuchte Leiter.

Faraday's  
Ionen-  
theorie.

Lösungs-  
druck der  
Metalle.

den Salzlösungen oder den glühflüssigen Halogenverbindungen Bruchstücke der Salzmoleküle diese Funktion, welche dabei je nach ihrer elektropositiven oder elektronegativen Natur zur Kathode oder zur Anode, d. h. mit dem Strom oder gegen den Strom wandern (vgl. S. 38, 134) und daher nach dem Vorgange von Faraday als Ionen (vom griechischen *ἰων*, ion, gehend) bezeichnet werden. Jedes einwertige Ion transportirt die gleiche Elektrizitätsmenge, ein zweiwertiges die doppelte, ein dreiwertiges die dreifache. Lassen wir demnach denselben Strom eine größere Reihe von geschmolzenen oder wässerigen Leitern zweiter Klasse passiren, so wird er in derselben Zeit, in der er aus einer Silberlösung 107,11 g Silber an die Kathode transportirt, aus Chlorlithium nur 6,97 g Lithiummetall, aus Chlornatrium 22,88 g Natrium, aus Chlorkalium 38,82 g Kalium, aus Chlorrubidium 84,75 g Rubidium in Freiheit setzen. Diese Thatsache ist auf den ersten Blick sehr auffällig, denn offenbar leistet der Strom eine sehr viel größere Arbeit, wenn er die genannten erheblichen Mengen von Kalium und von Rubidium abscheidet, als bei den geringen Mengen der weniger reaktionsfähigen leichten Alkalimetalle. Noch deutlicher wird die Verschiedenheit der Arbeitsleistung eines und desselben Stromes in verschiedenen Elektrolyten, wenn wir mehrwertige Metalle zu den Versuchen heranziehen; so scheidet derselbe Strom, der aus einer Silberlösung 107,11 g Metall fällt, aus einer Goldchloridlösung nur 65,25 g Gold ab, und der nämliche Strom, der 38,82 g Kalium zur Kathode bringt, fördert nur 32,46 g Zink und nur 8,97 g Aluminium. Für diese Arbeitsleistung kommt eben nicht nur die nach Ampère's gemessene Stromstärke in Betracht, sondern auch die nach Volt's gemessene Spannung oder der Elektrizitätsdruck; die Spannungsdifferenz oder Druckdifferenz ist aber zwischen je zwei Elektroden abhängig von der Natur der elektrolysirten Verbindung; Kalium z. B. bedarf zu seiner Abscheidung in metallischer Form einen viel größeren Elektrizitätsdruck als das Silber oder das Gold. Nach der von Nernst eingeführten Anschauung kommt überhaupt jedem Metalle, das mit Wasser oder einer wässerigen Flüssigkeit in Berührung ist, ein bestimmter Lösungsdruck zu. Nur wenn der auf die Lösung ausgeübte Elektrizitätsdruck größer ist als der Lösungsdruck des betreffenden Metalles, kann das Metall an der Kathode zur Abscheidung gelangen; wird ein solcher Elektrizitätsdruck auf die Lösung nicht ausgeübt, so geht umgekehrt das Metall von der Elektrode in Lösung, und drückt dafür eine gleiche Anzahl anderer positiver Ionen, welche einen geringeren Lösungsdruck besitzen, nach der anderen Elektrode aus der Lösung heraus, dabei einen Strom in umgekehrter Richtung liefernd. Unter solchen Umständen wird die elektrolytische Zelle zu einer stromliefernden Zelle oder zu einem galvanischen Element (vgl. über umkehrbare galvanische Zellen S. 652).

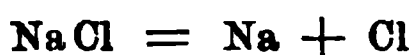
Seit Clausius wissen wir, daß der elektrische Strom in einem Elektrolyten die Ionen nicht erst erzeugt, sondern daß solche in dem

flüssigen Leiter bereits vorhanden sind. Im geschmolzenen Chlorsilber z. B. haben wir also freie Silberatome anzunehmen, mit positiver Elektrizität beladen (Silberionen), und freie Chloratome, mit negativer Elektrizität beladen (Chlorionen); ebenso enthält eine wässrige Lösung von Chlornatrium positiv geladene Natriumatome und negativ geladene Chloratome in freiem Zustande. Arrhenius hat gezeigt, daß die elektrolytische Dissociation gerade bei den aus starken Säuren mit starken Basen entstehenden Salzen bedeutend ist, während bei den Salzen schwacher Säuren und schwacher Basen die hydrolytische Dissociation überwiegt, so daß man also in der Leitfähigkeit wässriger Lösungen bis zu einem gewissen Grade ein Maß zur Bestimmung von Affinitätsgrößen besitzt. Entsprechend der oben angegebenen geringen Leitfähigkeit, welche die Metalle in solchen Lösungen aufweisen, muß man aber annehmen, daß die Zahl der in freiem Zustande vorhandenen Metallatome stets nur einen Bruchteil der Gesamtzahl ausmacht.

Elektrochemische Theorie der Lösungen.

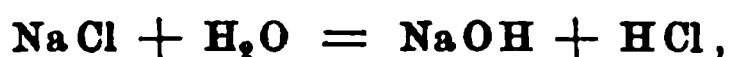
Aus dem anomalen Verhalten der wässrigen Salzlösungen bezüglich ihres osmotischen Druckes, ihres Gefrierpunktes und Siedepunktes hat man freilich schließen wollen, daß die elektrolytische Dissociation, die in wässriger Lösung z. B. nach der Gleichung:

Anomales Verhalten der Lösungen

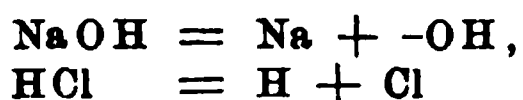


erfolgt, sehr erhebliche Beträge annehme, ja sogar in verdünnten Lösungen eine vollständige sei. Die bei vielen Salzen thatsächlich zu beobachtende hydrolytische Dissociation wird dabei ganz außer Acht gelassen. Die hydrolytische Dissociation des Chlornatriums z. B. würde aber zu Salzsäure und Natronhydrat führen:

des Chlornatriums.



welche ihrerseits wieder nach den Gleichungen:



elektrolytisch zerfallen könnten. Würde die ganze Menge des Chlornatriums nach diesen Gleichungen in Ionen zerfallen, so würden aus jedem Chlornatriummolekül 4 Ionen entstehen, so daß also eine solche Lösung einen viermal so hohen osmotischen Druck besitzen müßte, als sich aus den Gasgesetzen berechnet, und dazu käme noch der elektrolytische Zerfall des -OH, dessen Betrag ebenfalls nicht genau bestimmt werden kann. In Wirklichkeit ergibt sich aber bei der Schmelzpunkts- und Siedepunktsbestimmung von Kochsalzlösungen nicht das 4- bis 5fache, sondern nur das 1- bis 2fache derjenigen Störung (S. 38) der Eigenschaften des Wassers, die sich aus dem Molekulargewicht des Chlornatriums nach S. 69 berechnen würde; nur bei sehr verdünnten Lösungen nähert sich die Zahl dem Doppelten des berechneten Wertes. Beim Chlorcalcium (S. 530), Chlorstrontium, Chlorbaryum, Chlormagnesium (S. 544) werden dagegen gerade in konzentrierten Lösungen Gefrierpunktserniedrigungen erhalten, die viel größer sind, als sie nach Arrhenius bei vollständiger Dissociation sein sollten (Jones und Chambers). Beim Chlorcadmium nimmt die molekulare Gefrierpunktserniedrigung bis zu den größten Verdünnungen ständig ab, während sie nach Arrhenius mit der durch Verdünnung gesteigerten Dissociation zunehmen sollte. Diese Verhältnisse sind noch nicht genügend erforscht, um eine einheitliche Erklärung zuzulassen. Die wässrige Lösung selbst der allereinfachsten Salze

Chlorcalcium, Chlormagnesium,

Chlorcadmium.

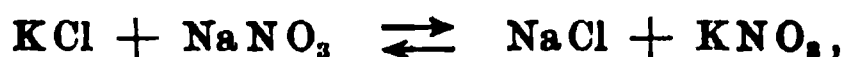
scheint ein komplizirtes Gemisch zu sein, welches sowohl Moleküle des unveränderten Salzes und Wassers, als auch eine ganze Reihe von elektrolytischen und hydrolytischen Umwandlungsprodukten enthält.

Anwendun-  
gen der  
Ionen-  
theorie.

Die Ionentheorie ermöglicht es, einige altbekannte chemische Thatsachen in bequemer Weise zu deuten. So haben wir auf S. 163 gesehen, daß die gemeinsamen Eigenschaften wässriger Säuren darauf zurückgeführt werden, daß alle diese wässrigen Lösungen Wasserstoffionen enthalten, deren relative Anzahl auch die Stärke des sauren Geschmacks bedingt. Ferner daß die außerordentliche Reaktionsfähigkeit und Reaktionsgeschwindigkeit der Säuren, Basen und Salze sich durch ihre Ionisation in wässriger Lösung erklärt.

Reaktions-  
fähigkeit.

Daß z. B. ein Gemisch äquimolekularer Mengen von Chlorkaliumlösung und Chilisalpeterlösung sich sofort nach dem Zusammengeben genau ebenso verhält wie ein Gemisch von Kochsalzlösung und Kalisalpeterlösung:



sieht man leicht ein, wenn man annimmt, daß in beiden Mischungen dieselben 4 verschiedenen Ionen  $-\text{K}$ ,  $-\text{Na}$ ,  $-\text{Cl}$ ,  $-\text{NO}_3$  vorhanden sind.

Löslichkeit.

Die Löslichkeit der Salze ist keineswegs ihrer Fähigkeit zur elektrolytischen Dissociation proportional, wie es der Fall sein müßte, wenn die Salze nur in Form von Ionen in Lösung gingen.

Aussalzen.

Baryumsulfat ist schwerer löslich als Calciumsulfat, die Chloride des Silbers, Bleies, Natriums, Kaliums schwerer als ihre Acetate, obwohl Baryumsalze eine höhere molekulare Leitfähigkeit besitzen als Calciumsalze, und Chloride besser leiten als Acetate. Aber z. B. die altbekannte und namentlich in der Farbenindustrie ständig angewandte Thatsache, daß Chlornatrium aussalzend wirkt, d. h. viele wasserlösliche Natriumsalze und ebenso wasserlösliche Chloride aus wässriger Lösung abscheidet, läßt sich dadurch erklären, daß die Konzentration der Natriumionen oder der Chlorionen in der Lösung erhöht und dadurch die elektrolytische Dissociation des betreffenden Natriumsalzes oder Chlorides zurückgedrängt wird. Durch ähnliche Betrachtungen lassen sich auch z. B. die großen Mengen von Salmiak rechtfertigen, die erfahrungsgemäß bei der Abscheidung des Magnesiumammoniumphosphats und -arseniats, des Manganammoniumphosphats und ähnlicher Doppelsalze zugesetzt werden müssen. Aus der guten Leitfähigkeit der Salmiaklösungen läßt sich nämlich schließen, daß sie relativ viele Ionen  $-\text{NH}_4$  enthalten, was bei dem wässrigen Ammoniak nicht der Fall ist.

Telephon-  
analyse.

Auch noch nach einer anderen Richtung kann die elektrolytische Leitfähigkeit der Salze direkt in der analytischen Chemie Anwendung finden.

Lösen wir nämlich gleiche Gewichtsmengen ähnlicher Salze, wie z. B. Kaliumsulfat und Rubidiumsulfat, Chlorkalium und Bromkalium, Chlorkalium und Jodkalium oder Bromkalium und Jodkalium in gleichen Wassermengen, so sind die Widerstände dieser Lösungen annähernd proportional den Molekulargewichten der gelösten Salze (Gesetz von Bouty). Hierauf gründet sich eine sehr bequeme Methode zur schnellen Gehaltsbestimmung von Gemischen, welche ausschließlich aus zwei solchen analytisch schwer von einander zu scheidenden Salzen bestehen. Zur Ausführung dieses Verfahrens dient der in Figur 287 abgebildete Apparat; da bei der Bestimmung der Leitfähigkeiten am einfachsten das Telephon als Indikator verwandt wird, wird die Methode als Telephonanalyse bezeichnet.

Die Drähte  $dd$  führen den induzierten Strom eines kleinen, des Geräusches wegen zweckmäßig im Nebenraume aufgestellten Induktionsapparates von 4 cm Rollenlänge zur Wheatstone'schen Brücke. Der Induktionsapparat wird durch ein ebenfalls im Nebenraume aufgestelltes, auf der Figur nicht sichtbares Bunsen- oder Grove-Element unter Einschaltung von 0,6 bis 0,7 Ohm Widerstand gespeist. Der Meßdraht  $m$  ist 1 m lang und genau kalibriert. Die Drähte  $DD$  führen einen Zweigstrom durch die beiden Arrhenius'schen Widerstandsgefäße  $W$  und  $W_1$ , cylindrische Glasgefäße

Fig. 287.

#### *Apparat zur Telephonanalyse.*

von 9 cm Höhe und 4 cm Durchmesser, in denen mit Platinmohr überzogene Platinscheiben in etwa 2 cm Abstand als Elektroden dienen. Zwischen  $W$  und  $W_1$  zweigt der Brückendraht  $b$  ab, welcher den Meßdraht  $m$  mittels des verschiebbaren Kontaktes  $c$  berührt. In den Brückendraht  $b$  ist das Bell'sche Telephon  $T$  eingeschaltet, welches anspricht, sobald Wechselstrom durch  $b$  fließt. Da die Widerstände wässriger Lösungen von der Temperatur außerordentlich stark abhängig sind (die Zunahme der Leitfähigkeit beträgt meist über 2 Prozent für jeden Thermometergrad), so muß das Beobachtungszimmer möglichst gegen Temperaturveränderungen geschützt sein. Die empfindlichsten Teile des Apparates, die beiden Widerstandsgefäße  $W$  und  $W_1$ , werden dadurch auf ganz gleichmäßiger Temperatur gehalten, daß man sie in ein bis zum Rande mit Wasser von Zimmertemperatur gefülltes Glasgefäß  $G$  einsenkt, welches mit einem Rührer  $R$  und (zur Vermeidung von Verdunstungskälte) mit einem Pappdeckel versehen ist.

Um mittels dieses Apparates telephonanalytisch z. B. Chlorkalium neben Bromkalium zu bestimmen, löst man 10,00 g chemisch reines Chlorkalium in reinem destillirtem Wasser von Zimmertemperatur zum Liter. Mit dieser einprozentigen Lösung spült man die Gefäße  $W$  und  $W_1$ , sowie die darin befindlichen Platinelektroden ab, füllt in  $W$  und  $W_1$  je 50 ccm davon ein, schließt den Stromkreis und stellt den Kontakt  $c$  auf Tonminimum ein. Wenn

man die Lösungen nicht durch unvorsichtiges Anfassen der Gefäße mit den Fingern zu stark erwärmt hat, ist die Einstellung nach wenigen Minuten konstant und wiederholte Ablesungen differieren bei einiger Übung nicht mehr als höchstens um 0,2 mm. Man nimmt das Mittel aus zwei bis drei Ablesungen.

Indem man nun das mit Chlorkaliumlösung gefüllte Gefäß  $W$  ganz unverändert läßt, entleert man das Gefäß  $W_1$  und beschickt es mit 50 ccm einer einprozentigen Bromkaliumlösung, nachdem man vorher Elektroden und Gefäß mit derselben Lösung abgespült hat. Nachdem auch der dieser Bromkaliumlösung entsprechende Punkt am Mefsdraht bestimmt und auf der Skala abgelesen ist, kann man sofort eine ganze Serie von Gehaltsbestimmungen mit beliebigen Mischungen von Chlorkalium und Bromkalium folgen lassen.

Aus jeder Probe von unbekanntem Gehalt braucht man zu diesem Zwecke nur eine genau einprozentige Lösung herzustellen, 50 ccm davon in das vorher mit derselben Lösung ausgespülte Gefäß  $W_1$  zu füllen und auf Tonminimum einzustellen. Der Gehalt an Bromkalium ergibt sich dann leicht aus folgender Rechnung.

$A$  sei die auf der von links nach rechts kalibrierten Skala von 1000 mm Länge gemachte Ablesung in Millimetern,  $w$  und  $w_1$  seien die Widerstände in den Gefäßen  $W$  und  $W_1$ . Dann ergibt sich das Verhältnis  $v$  dieser Widerstände aus der Gleichung:

$$v = \frac{w}{w_1} = \frac{A}{1000 - A}.$$

Mit steigendem Bromkaliumgehalt des Gemisches nimmt  $v$  ab, und zwar ist die Abnahme genau proportional dem Prozentgehalt.

Ganz in derselben Weise läßt sich Kaliumsulfat neben Rubidiumsulfat (vgl. S. 519), Bromkalium neben Jodkalium und natürlich auch sehr leicht Chlorkalium neben Jodkalium bestimmen. Die einprozentigen Lösungen der reinen Salze, sowie der zu prüfenden Salzgemische werden am besten in Mefskolben von Jenaer Geräteglas hergestellt und in Gefäßen von gleichem Material abgemessen und aufbewahrt. Die Gefäße müssen vor dem Gebrauch mit destillirtem Wasser ausgekocht werden. Allenfalls kann man auch ordinäres Glas anwenden, wenn man es vorher gut mit strömendem Wasserdampf reinigt.

Geschichtliches.

Bereits Berzelius erkannte, daß die Affinität (vgl. S. 75) mit den elektrischen Erscheinungen nahe verwandt sei; er stellte eine elektrische Spannungsreihe der Elemente auf, welche sich aber in der Folge als unrichtig herausstellte (vgl. S. 578). Die eigenartigen Beziehungen, in welche die Elemente durch das natürliche System (S. 707) zu einander gerückt werden, sind in der That viel zu mannigfaltig, als daß man erwarten dürfte, sie bezüglich ihrer elektrischen Eigenschaften in eine einfache Reihe anordnen zu können, in welcher immer das folgende Element stärker elektropositiv wäre als das vorhergehende.

Größenordnung der Atome.

Die absolute Größe und das absolute Gewicht der Atome läßt sich bis jetzt nicht mit voller Schärfe bestimmen, indessen giebt die Physik in vielen ihrer Erscheinungen sehr gute Anhaltspunkte für eine annähernde Schätzung dieser Größen. Aus einer Anzahl nach verschiedenen Methoden angestellter, mit einander übereinstimmender Berechnungen wissen wir, daß die Dimensionen der Atome sehr wahrscheinlich kleiner sind als  $\frac{1}{1\,000\,000}$  mm (1 m $\mu$ )

und größer als der zwanzigste Teil dieser Länge. In Beilage II sind nach dem uns bekannten System der Größenordnungen (S. 18) diese Werte graphisch eingetragen, damit sie mit einer Anzahl anderer Entfernungen, mit den Grenzen der Sichtbarkeit, mit der Geschwindigkeit der Gasmoleküle und sonstigen irdischen und astronomischen Geschwindigkeiten verglichen werden können. Die absoluten Gewichte der Atome, welche in Beilage II keinen Platz gefunden haben, da hier nur Längenmaße und Geschwindigkeiten verzeichnet werden konnten, sind aus der auf Seite 36 gegebenen Tabelle leicht zu berechnen. Da nach Maxwell 435 000 Trillionen Wasserstoffatome 1 g wiegen, so läßt sich das absolute Gewicht jedes Elementaratoms in Grammen leicht finden, indem man die zugehörige Zahl aus den Tabellen auf Seite 50 oder 61 mit  $23 \cdot 10^{-25}$  (dem Gewicht eines Wasserstoffatoms in Grammen) multipliziert. Es ergibt sich z. B., daß auch von den schwersten Atomen, denen des Urans, immer noch mehr als 1800 Trillionen auf 1 g gehen.

Neuerdings ist von verschiedenen Seiten die Vermutung ausgesprochen Korpuskeln. worden, daß die negativen Ionen oder „Korpuskeln“ sich durch ein besonders geringes Gewicht, etwa  $3 \cdot 10^{-26}$  g. auszeichneten und als Teilstücke der Atome zu betrachten seien (Thomson, Preston); indessen dürfte für diesen neueren Ausbau der Ionentheorie die Bestätigung noch abzuwarten sein.

---



## ALPHABETISCHES SACHREGISTER.

### A.

Abbinden des Cementes 572.  
 Ableitung vgl. Differentialquotient.  
 Abraumsalze 492.  
 Absaugen von Niederschlägen 228 (Fig. 92 bis 95).  
 Absoluter Nullpunkt vgl. bei Nullpunkt.  
 Absolutes Maßsystem 8.  
 Absolute Temperatur vgl. bei Temperatur.  
 Absorptionsbänder, -spectra, -streifen 422.  
 Acetessigester 503.  
 Aceton 414.  
 — -dicarbonsäure 403.  
 Acetylen, Vork. 412, Darst. 413 (Fig. 179 u. 180), 434 (Fig. 202), Reinigung 413, 530, Eig. im komprimierten u. flüss. Zust. 414, 416, Verh. d. specif. Wärmen 414, Verbrennungswärme 415, 437, Leuchtkraft, Rentabilität 415, 426, Konst. 416, Nachweis, physiol. Wirkung 418, Verw. als Normallicht 425, Bild. aus Leuchtgas 453; vgl. auch Calciumcarbid.  
 Acetylen-entwickler nach Bucher 412 (Fig. 179 u. 180); automatischer 434 (Fig. 202).  
 — -kupfer 676.  
 — -natrium 513.  
 — -metalle vgl. auch Metallcarbide.  
 — -schwarz 388.  
 Achat 460.  
 Achromatische Linsen vgl. Linsen, achromatische.  
 Acide borique ist Borsäure.  
 — carbonique vgl. Kohlendioxyd u. Kohlensäure.  
 — fluorhydrique ist Fluorwasserstoff.  
 — hydrobromique ist Bromwasserstoff.

Acide hydrochlorique ist Chlorwasserstoff.  
 — hydrojodique ist Jodwasserstoff.  
 — nitreux ist salpetrige Säure.  
 — nitrique ist Salpetersäure.  
 — phosphoreux ist phosphorige Säure.  
 — phosphorique ist Phosphorsäure.  
 — siliceux vgl. Siliciumdioxyd u. Kieselsäure.  
 — sulfurique ist Schwefelsäure.  
 Acidimetrie 163.  
 Acidum arsenicum anhydricum ist Arsenpentoxyd.  
 — arsenicosum vgl. Arsenhexoxyd u. arsenige Säure.  
 — boricum ist Borsäure.  
 — carbonicum vgl. Kohlendioxyd u. Kohlensäure.  
 — hydrobromicum vgl. b. Bromwasserstoff.  
 — hydrofluoricum vgl. b. Fluorwasserstoff.  
 — hydrojodatum vgl. b. Jodwasserstoff.  
 — hydrojodicum vgl. b. Jodwasserstoff.  
 — muriaticum vgl. b. Chlorwasserstoff.  
 — nitricum ist Salpetersäure.  
 — nitricum fumans ist rote, rauchende Salpetersäure.  
 — nitrosum ist salpetrige Säure.  
 — phosphoricum ist Phosphorsäure.  
 — phosphoricum glaciale ist m-Phosphorsäure.  
 — phosphorosum ist phosphorige Säure.  
 — subnitrosum ist untersalpetrige Säure.  
 Actinium 50.  
 Adamas vgl. Diamant.  
 Addition 51.  
 Ae wird Ä geschrieben und die damit anfangenden Worte sind so registriert, als ob sie mit A anfangen.  
 Aërolithe vgl. Meteorsterne.  
 Affinität 75.

- Affinitäten, freie vgl. bei Ionen.  
 Aggregatzustände 20 ff.  
 Agrikulturchemie vgl. Landwirtschaftliche Chemie.  
 Akkumulatoren vgl. Bleisammler.  
 Aktiver Sauerstoff vgl. Sauerstoff u. Ozon.  
 Alabaster 528.  
 Alaune, Darst. 567, Eig., Schmelzpunkte 568, Möglichkeit ihrer Bildung 708.  
 Alaunschiefer 567.  
 Albit 570, 587.  
 Alchemie, Alchymie 47.  
 Aldehyde 407.  
 Alfenide 670.  
 Algarotpulver 373.  
 Alkali, mineralisches vgl. Soda.  
 — rotes 519.  
 — vegetabile fixum vgl. Kaliumkarbonat.  
 Alkali-erdmatalle 476, 519.  
 — -metalle, physiol. Wirkung, Erk., Scheidung, Best 518, Historisches 519, allg. Eig. 476, Spektren 478 u. Taf. III.  
 — -metrie 484.  
 Alkalische Erden vgl. Erden, alkalische.  
 — Luft vgl. Ammoniak.  
 Alkaloide, Trennung 631.  
 Alkohol 407, 409, Bildung aus Äthylen, Acetylen 411, Prüfung 673.  
 Allgemeine Chemie vgl. unter Chemie.  
 Allotropie 556.  
 Алмаз ist Diamant.  
 Aluminate 566.  
 Aluminat 567.  
 Aluminium, Vork. 559, Darst. 560, Eig., Verh., Leitfähigkeit, 561, Verwendung, Produktion, Preis, Geschichte 562, Legierungen, Verbb. 563, Erkennung, Best. 586; Anwendung zu Metallreduktionen vgl. Goldschmidt's Schweißverfahren.  
 Aluminium-bromid vgl. Bromaluminium.  
 — -carbid 408, 570.  
 — -chlorid vgl. Chloraluminium.  
 — -fluorid vgl. Fluoraluminium.  
 — -fluorwasserstoffsäure 569.  
 — -hydroxyd 565.  
 — -jodid vgl. Jodaluminium.  
 — -lot 659.  
 — -magnesium vgl. Magnalium.  
 — -phosphat 569, basisches 569.  
 — -sesquioxid 564.  
 — -silikate 570, Doppelsilikate 570.  
 — -sulfat 567, Anwendung 567.  
 — -sulfid vgl. Schwefelaluminium.  
 Amalgame 552.  
 Amblygonit 516.  
 Amerikanisches Erdöl vgl. b. Erdöl.  
 Erdmann, Lehrbuch der anorganischen Chemie.  
 Amethyst 460; orientalisches 564.  
 Amidodimethylanilin 264.  
 Amidomethandisulfosäure 444.  
 Amidosulfonsäure 266.  
 Ammoniak, Konstanten, Vork. 194, Bild., Darst. 195, Eig. 196, Verh. 198, Verbb. mit Metallsalzen, Hydrate 198, Verwendung, Erk. u. Best. 199, Zersetzung 200, Exp. 200 ff. als Nebenprodukt bei der Leuchtgasbereitung 195.  
 Ammoniaksoodaprozess 515.  
 Ammonium 198, 496.  
 — carbonicum ist Ammoniumkarbonat.  
 — carbonicum pyrooleosum vgl. Hirschhornsalz.  
 Ammonium-alaun 568.  
 — -amalgam 497.  
 — -basen 497.  
 — -chromat 626.  
 — -dichromat 626.  
 — -dikarbonat 501.  
 — -eisenalaun 602.  
 — -hydrosulfid 498.  
 — -hydroxyd 497.  
 — -karbonat 500, specif. Gewicht von Lösungen 501 (Tabelle).  
 — -magnesiumarsenat 361.  
 — -magnesiumphosphat 336, 337, 545, 559.  
 — -molybdat 337, 631.  
 — -nitrat 498.  
 — -nitrit 497.  
 — -persulfat 499.  
 — -phosphat 500.  
 — -platinichlorid 696.  
 — -sesquikarbonat 500.  
 — -stannichlorid 643.  
 — -sulfat 499, specif. Gewicht von Lösungen 499 (Tabelle).  
 — -sulfhydrat vgl. Ammoniumhydro-sulfid.  
 — -verbindungen 198 u. 497.  
 Amylacetatlampe 425 (Fig. 187).  
 Analytische Chemie vgl. b. Chemie.  
 Anatas 580.  
 Angewandte Chemie vgl. b. Chemie.  
 Anhydride vgl. Säureanhydride.  
 Anhydrit 528.  
 Anhydrosäuren vgl. Polysäuren.  
 Anode 106, 111, 163, 714.  
 Anthosiderit 607.  
 Anthracen 302.  
 Anthracit 383.  
 Antichlor vgl. Natriumthiosulfat.  
 Antimoine vgl. Antimon.  
 Antimon, Konst., Vork., Gewinnung, Darst., Eig. 367, Historisches 368, explosive Modif. 370, Verbb. (Sulfosalze) mit S 371, mit Halogenen 373, Sulfosalze 371, Erk. u. Best. 374.

- Antimon-aluminium 570.  
 — -blüte 369.  
 — -chlorür vgl. Antimontrichlorid.  
 — -dioxyd 369, 370.  
 — -fluochlorid 374.  
 — -glanz 371.  
 — -hexoxyd 368, Vork., Eig., physiol. Wirkung 369.  
 — -kupferglanz 372.  
 — -nickel 610.  
 — -ocker 369.  
 — -oxychloride 373.  
 — -oxyd vgl. Antimonhexoxyd.  
 — -oxydsalze 369.  
 Antimon-oxyfluorid 374.  
 — -oxysulfide 372.  
 — -pentachlorid 373, Bild., Eig., Verwendung 374.  
 — -pentafluorid 374.  
 — -pentajodid 374.  
 — -pentasulfid, Bild., Darst. 372, Eig., Verwendung 373.  
 — -pentoxyd, Darst., Eig. 369.  
 — -perchlorid vgl. Antimonpentachlorid.  
 — -säure (m-), Eig., Salze 370.  
 — -säureanhydrid vgl. Antimonpentoxyd.  
 — -silber 375.  
 — -sulfür 371, Reindarstellung, Eig., Anwendung 372.  
 — -sulfid vgl. Antimonpentasulfid.  
 — -sulfid-Schwefelnatrium vgl. sulf-antimonsaures Natrium.  
 — -tribromid 374.  
 — -trichlorid, Bild., Darst., Eig., Verwendung 373.  
 — -trifluorid 374.  
 — -trijodid 374.  
 — -trioxyd vgl. Antimonhexoxyd.  
 — -wasserstoff, Bild., Darst., 370, Eig. 371, fester 371.  
 Antimoniate 370.  
 Antimonige Säure vgl. Antimonhexoxyd.  
 Antimonite vgl. Antimonoxydsalze.  
 Antimony vgl. Antimon.  
 Antipyrin 503.  
 Antozon 103.  
 Apatit 325, 532.  
 Aplisia 245 Anm.  
 Apophyllit 194, 536.  
 Aqua chlorata vgl. Chlorwasser.  
 Aqua regia vgl. Königswasser.  
 Äquivalentgewicht vgl. b. Gewicht.  
 Ar 5.  
 Aragonit 524, 535.  
 Aräometer 14.  
 Archimedes's Princip 16.  
 Argandbrenner vgl. Brenner.  
 Argent vgl. Silber.  
 Argentan vgl. Neusilber.  
 Argentum nitricum vgl. Silbernitrat.  
 Argentum vivum vgl. Quecksilber.  
 Argon 144, Vork., Darst. 214, Eig. 218, chem. Verhalten 219, Historisches 220, Spektra 212 (Tafel II).  
 Argyrie vgl. b. Silber.  
 Argyrodit 472.  
 Ἀργυρος vgl. Silber.  
 Arrhenit 578.  
 Arsen, Vork., Gewinnung 355, Eig., allotrope Modif., gelbes, amorphes, schwarzes 356, Verhalten 356, physiol. Eig. 357, Verbb. mit S 362, mit den Halogenen 363, Erk. 359, Best. 363, 364 f. (Fig. 163 bis 166), Statistisches, Historisches, Exp. 364; Gegengift bei Arsenvergiftungen 597, 604.  
 Arsen-antimon 367.  
 — -calcium 532.  
 — -chlorür vgl. Arsentrichlorid.  
 — -hexoxyd, Konst., Vork., Darst. 358, 359, Eig., glasiges, amorphes 358, Erk. 359, Reduktionswirkungen 359, Verwendung 360.  
 Arsenikblumen vgl. Arsenhexoxyd.  
 Arsen-kies 355.  
 — -metalle 362.  
 — -natrium 512.  
 — -nickel 607.  
 — -pentafluorid 364.  
 — -pentasulfid 363.  
 — -pentoxyd 360.  
 — -oxychlorid 364.  
 — -oxyfluorid 364.  
 — -säure 360, (m-) 361; Anhydrid vgl. Arsenpentoxyd; Salze vgl. Arsenate und bei den betr. Metallen.  
 — -silbernitrat 665.  
 — -spiegel 356, 362.  
 — -subsulfür 362.  
 — -sulfür 362.  
 — -tribromid 364.  
 — -trichlorid 363.  
 — -trifluorid 364.  
 — -trioxyd vgl. Arsenhexoxyd.  
 — -trisulfid 362.  
 — -wasserstoff, Bild., Darst., Eig. 361, Verh. 362.  
 Arsenate 361.  
 Arsenicum metallicum vgl. Arsen.  
 Arsenic acid vgl. Arsensäure.  
 Arsenige Säure 359.  
 Arsenigsäureanhydrid vgl. Arsenhexoxyd.  
 Arsenik, weisser vgl. Arsenhexoxyd.  
 Arsenikkobaltkies 614.  
 Ἀρσενικόν vgl. Arsen.  
 Äs cyprium vgl. b. Kupfer.  
 Asbest 546, Asbestmörtel 846; platinirter vgl. Platinschwamm.  
 Äschynit 209, 380.

Азотъ vgl. Stickstoff.

Азотистая Кислота vergl. salpetrige Säure.

Азотная Окись vgl. Stickstoffdioxyd.

Азотная Кислота vgl. Salpetersäure.

Атакамит 675.

Атемлут vgl. Sauerstoff.

Атмосфärendruck vgl. b. Barometer.

Атмосфärische Luft vgl. Luft.

Атмungsprozefs 86.

Äther 407.

Ätherin vgl. Äthylen.

Ätherion 51.

Äthin vgl. Acetylen.

Äthiops martialis 596.

Äthiops mineralis 554.

Äthylen, Konst., Vork., Bild., Darst., 409, Eig. 410, Heizwert 348 (Tabellen).

Äthylenbromid 411.

Äthylenchlorid 410.

Äthylenjodid 411.

Äthylenreihe 411.

Atome, Größenordnungen 718 und Beilage II, absolute Gröfse, absolutes Gewicht 718.

Atomgewichte 50, 61 (Tabellen), Best. 63, 70; Gesetzmäfsigkeiten 706.

Atomlehre 7, 57.

Atomvolumina der Grundstoffe 708, graphische Darstellung 709 (Fig. 286), Tabelle 710.

Ätzen von Glas vgl. b. Glas.

Ätzkali vgl. Kaliumhydroxyd.

Ätzkalk vgl. Calciumoxyd u. Kalk.

Ätznatron vgl. Natriumhydroxyd.

Ätzstein vgl. Kaliumhydroxyd.

Auerlicht 124, 420, 425, 434, 583 f.

Aufschliessen der Silikate 466.

Augit 461, 463, 546, 587.

Aurate 686.

Aureol 142.

Aurichlorid 686.

Auripigment 362.

Aurochlorid 686.

Aurum vgl. Gold.

Aurum potabile 685.

Ausdehnung des Quecksilbers 552.

Ausdehnungskoeffizient der Gase 28.

Aussalzen 658, 710, 716.

Austernschalen 526, 535.

Ausströmungsgeschwindigkeit der Gase 34, 65 (Fig. 5).

Autoklaven 266.

Automatischer Entwickler für  $C_2H_2$  vgl. b. Acetylenentwickler.

Avogadro's Regel 35.

Axinit 375.

Azine 193.

Azoimid vgl. Stickwasserstoffsäure.

Azote, Azotum ist Stickstoff.

Azoverbindungen 145.

## B.

v. Babo's Apparat 99.

Backpulver 516.

Bankazinn 637.

Барит vgl. Baryum.

Barometer 223.

Baryhydrat vgl. Baryumhydroxyd.

Barytocölestin 524.

Barytwasser 521.

Baryum, Konst., Vork., Darst., Eig., Verbb. mit O u. H 520, mit N, S 521, mit Cl 522, mit C, Si u. F 523, Anwendung der Salze 523.

Baryum-amalgam 520.

— -carbid 523.

— -chlorat 522.

— -chlorid vgl. Chlorbaryum.

— -chromat 627.

— -karbonat 523.

— -hydrosulfid 521.

— -hydroxyd 520.

— -manganit 620.

— -nitrat 521.

— -oxyd 520.

— -persulfat 522.

— -phosphat 522.

— -sulfat 521, Verwendung 522.

— -sulfid 521.

— -superoxyd 520, — -hydrat 521.

— -tetrachromit 625.

Basalt 588.

Basen 163.

Bauxit 565, 579.

Bedil vgl. Zinn, Historisches.

Beggiatoen 234.

Beinschwarz vgl. Tierkohle.

Benzalazin 193.

Benzaldehyd 193.

Benzhydroxamsäure 208.

Benzoësäureester 506.

Benzol 616, im Leuchtgas 617.

Benzol-sulfinsäure 208.

— -sulfochlorid 208.

— -sulfosäure 208.

Benzoylazoimid 506.

Benzoylchlorid 208.

Benzoylhydrazin 506.

Benzsulfhydroxamsäure 208.

Bergblau 676.

Bergkork 467.

Bergkrystall 460, 461.

Bergmilch 535.

Berliner Blau 439, 606.

Berthelot'sche Bombe 438.

Berthierit 372.

Beryll 558.

Beryllerde vgl. Berylliumoxyd.

Beryllium, Konst., Vork., Eig., Verbb., Historisches 558.

Beryllium-hydroxyd 558.

- Beryllium-oxyd 558.  
 — -sulfat 558.  
 — -silikate, Doppelsilikate 558.  
 Berzelianit 267, 576.  
 Bessemerbirne, -stahl 592.  
 BewegungsgröÙe 34.  
 Bichromate vgl. Dichromate.  
 Bimetalle 671, 693.  
 Bimsstein 572.  
 Binäre Verbindungen vgl. bei Ver-  
 bindungen.  
 Bindung, ringförmige 155.  
 Binnendruck 20.  
 Bisemutum vgl. Wismut.  
 Bismut vgl. Wismut.  
 Bismutit 656.  
 Bismutum subnitricum vgl. Wismut-  
 nitrat, basisches.  
 Bittermandelöl vgl. Benzaldehyd.  
 Bittersalz vgl. Magnesiumsulfat.  
 Bitterspat 546.  
 Bitterwässer 543.  
 Blacklead vgl. Graphit.  
 Blanc fixe vgl. Baryumsulfat.  
 Blattaluminium vgl. Aluminium.  
 Blättererz 703.  
 Blattgold 682, unechtes 277.  
 Blattsilber 658.  
 Blausäure vgl. Cyanwasserstoffsäure.  
 Blei, Vork., Gewinnung 643, Reindar-  
 stellung, Eig. 644, Verh. 645, Ver-  
 wendung 645, 652, Legierungen, phy-  
 siolog. Wirkung 645, Statistisches,  
 Verbb. 646, Anwendung der Verbb.  
 651, Erk., Best. 677.  
 Blei-acetat, Darst., Anwendung 651.  
 — -chlorid, Eig., Verbb. mit RbCl,  
 HCl, PbO 649.  
 — -chlorit 289.  
 — -chromat 651, basisches 651.  
 — -dichlorid vgl. Bleichlorid.  
 — -dioxyd 647.  
 — -essig vgl. Bleiacetat.  
 — -glanz 643, 648.  
 — -gläser vgl. unter Glas.  
 — -glätte 646.  
 — -hydroxyd 647.  
 — -jodid vgl. Jodblei.  
 — -kammerprozefs 246, 248.  
 — -karbonat 650, basisches 651.  
 — -nitrat 648.  
 — -nitrid 648.  
 — -oxyd 646.  
 — -oxydhydrat vgl. Bleihydroxyd.  
 — -oxydkalk vgl. Calciumplumbit.  
 — -pflaster 651.  
 — -plumbat, o-, m- 648.  
 — -phosphat, pyro- 336, o- 650.  
 — -sammler 646, 652.  
 — -säure, o-, m- 647, Salze vgl. z. B.  
 Calcium-o-plumbat.  
 — -schrot vgl. Schrot.  
 Blei-silikate 651.  
 — -stifte 339.  
 — -suboxyd 646.  
 — -sulfat 649.  
 — -sulfid 648.  
 — -superoxyd 647.  
 — -superoxyd vgl. Bleidioxyd.  
 — -tetrachlorid, Eig., Verbb. mit HCl,  
 RbCl, NH<sub>4</sub>Cl 650.  
 — -vergiftung vgl. Gegengifte.  
 — -vitriol 649.  
 — -weiß 651.  
 — -zucker vgl. Bleiacetat.  
 Bleichkalk vgl. Chlorkalk.  
 Bleichsalze vgl. Hypochlorite.  
 Blenden 234, 246.  
 Blitzableiterspitzen 692.  
 Blutlaugensalz, gelbes vgl. Ferrocyan-  
 kalium, rotes vgl. Ferricyankalium.  
 Bohnerz 607.  
 Bor (Grundstoff), Vork., Bild., Darst.  
 375, Reindarst., Eig. des krystalli-  
 sirten und amorphen 376, spec.  
 Wärme, Historisches 377, Verbb. mit  
 P, S, Cl, Br, J, F 381.  
 Bor (veraltete Bezeichnung) 519.  
 Bor-aluminium und -aluminiumbronze  
 570.  
 — -bromid, -chlorid 381.  
 — -diamanten 376 (Fig. 167 u. 168).  
 — -fluorwasserstoffsäure 382.  
 — -fluorid 381.  
 — -jodid 387.  
 — -phosphor 381.  
 — -säure, o- u. m-, Vork. 377, Darst.  
 378, Eig. 379, Erk. 380; Salze s. bei  
 den betr. Metallen; Anhydrid vgl.  
 Borsesquioxid.  
 — -säureäther 379.  
 — -sesquioxid 377.  
 — -stickstoff, Bild., Darst., Eig. 380.  
 — -trioxyd vgl. Borsesquioxid.  
 — -verbindungen, Produktion 480, 481.  
 Bopz vgl. Bor.  
 Boracit 375, 545.  
 Borate, Eig., Verwendung 380.  
 Boratgläser vgl. Glas, Bildung.  
 Borax, Eig., Verwendung 380, okta-  
 edrischer 512, Anwendung 513, vgl.  
 auch Natriumtetraborat.  
 Bore vgl. Bor.  
 Boric acid vgl. Borsäure.  
 Borine vgl. Bor.  
 Borith 519.  
 Борная кислота vgl. Borsäure.  
 Borocalcit 375, 533.  
 Boron vgl. Bor.  
 Boronatrocalcit 375, 533.  
 Botryolith 536.  
 Boulangerit 372.  
 Bournonit 372.  
 Brauneisenstein 597.

Brauneisenerz 597.  
 Braunit 615, 616.  
 Braunkohle vgl. b. Kohle.  
 Braunstein 616, Anwendungen, Wertbestimmung 617.  
 Braunschweiger Grün 675.  
 Brausepulver 516.  
 Brechweinstein vgl. weinsaures Antimonoxydkali.  
 Brennbare Luft vgl. Wasserstoff.  
 Brennen mit Flamme vgl. Flamme.  
 Brenner 426, Bunsen-, Dessauer- 428 u. Fig. 192, großer Gas- 429 u. Fig. 194, Auer- 434, Schwalbenschwanz- 454, Zweiloch- 454, Argand- 456, Berliner 458, Fig. 225.  
 Brennstahl 595.  
 Brimstone vgl. Schwefel.  
 Brigg'sche Logarithmen vgl. Logarithmen.  
 Brisanztechnik 557.  
 Britanniametall 368, 639.  
 Brom, Konst. Vork., Darst. 296, Eig., Löslichkeit, Hydrat, Verh. 298, Physiol. Wirkung, Produktion, Versand, Verwendung 299, festes, Exp., Nachweis, Prüfung, Reinigung, Historisches 300, Verbb. mit O und OH 303, Verbb. mit N, S und Cl 304.  
 Brom-aluminium 569.  
 — -eisen vgl. Ferro- und Ferribromid, käufliches 297, 300, 488, 603.  
 — -kalium 488, 300.  
 — -kohlenstoff 445.  
 — -magnesium 545.  
 — -methyl 445.  
 — -phosphonium 501.  
 — -rubidium 495.  
 — -säure 304.  
 — -silber 300, 664.  
 — -stickstoff 304.  
 — -wasserstoff, Konst., Bild., Darst. 301, Eig. 302, Hydrat, Verh. 303.  
 — -zink 549.  
 Бромъ vgl. Brom.  
 Brome vgl. Brom.  
 Bromide, Chloride, Unterschied 299.  
 Bromide, physiol. Wirkung 299.  
 Bromine vgl. Brom.  
 Бромисто-Водородная кислота vgl. Bromwasserstoff.  
 Bromoform 445.  
 Bromum solidificatum vgl. Brom, festes.  
 Bronzen 670.  
 Brookit 580, 581.  
 Brucit 542.  
 Brückensauerstoff 154.  
 Brunnen, artesischer 126.  
 Bucher's Acetylenentwickler vgl. bei Acetylenentwickler.  
 Bullrich's Salz 516.  
 Bunsenbrenner vgl. Brenner.

Buntkupfererz 666, 673.  
 Butyrum Antimonii vgl. Antimontrichlorid.  
 Burgemeister's Gaserzeuger vgl. Gaserzeuger.

## C.

Cadmium, Vork., Gewinnung, Eig. 549, Historisches, Verwendung, Verbb. 550, Erk., Best. 559.  
 Cadmiumhydroxyd, -oxyd, -sulfat 550.  
 Cadmiumsulfid vgl. Schwefelcadmium.  
 Calamus Rotang 461.  
 Calcium, Vork., Darst., Eig., Atomgewicht 525, Verbb. 526 f.  
 Calcium-arseniat 533.  
 — -borat, m- 533.  
 — -carbid 412, Wertbestimmung 533, Historisches, Statistisches 534.  
 — -chlorid vgl. Chlorcalcium.  
 — -dikarbonat 536.  
 — -disulfit 528.  
 — -fluorid vgl. Fluorcalcium.  
 — -hydrosulfid 528.  
 — -hydrür 526.  
 — -hypochlorit 530.  
 — -karbonat 535, Dissociationsspannung 535 (Tabelle).  
 — -magnesiumkarbonat 545.  
 — -nitrat 527.  
 — -nitrid 527.  
 — -monoxyd vgl. Calciumoxyd.  
 — -oxyd 526.  
 — -hydroxyd 526.  
 — -oxychlorid 530.  
 — -plumbat, 0—1 648.  
 — -phosphat 336, 532, achtbasisches, Doppelsalze 532.  
 — -pyrophosphat 336.  
 — -plumbit 647.  
 — -silicid 536.  
 — -silikat 536.  
 — -sulfid 528.  
 — -sulfit 528.  
 — -sulfat 528, Doppelsalze 529.  
 — -superoxyd 526.  
 — -wolframat 633.  
 Caput mortuum 596.  
 Carbaminsäure 441.  
 Carbamid vgl. Harnstoff.  
 Carbo vgl. Kohle.  
 Carbonado 382, 389.  
 Carbone vgl. Kohlenstoff.  
 Carboneum vgl. Kohlenstoff.  
 Carboneum sulfuratum vgl. Schwefelkohlenstoff.  
 Carbonic acid vgl. Kohlendioxyd.  
 Carbon vgl. Kohlenstoff.  
 Carnallit vgl. Karnallit.  
 Caro's Reagens 254.

- Carré's Eismaschine vergl. bei Eismaschine.  
 Cäsium 496, Erk. 612.  
 Cäsium-bromojodid 496.  
 — -pentajodid 496.  
 — -platinichlorid 695.  
 Cassius's Goldpurpur vgl. Goldpurpur.  
 Castor 496.  
 Cement 572, Puzzolan-, Roman-, Portland- 572, Zusammensetzung, Prüfung 573.  
 Cementstahl 590, 595.  
 Cementwasser 673.  
 Centimeter 4.  
 Centigramm 7.  
 Centner 8.  
 Cer, Vork., Darst., Verbb., Historisches 381, Verwendung für Gasglühlicht 583, Erk., Best. 586.  
 Cerit 579, 581, 588.  
 Ceriterden 579.  
 Chalcedon 460.  
 Χαλκός vgl. Kupfer.  
 Chamäleon, mineralisches 620.  
 Chamotte 571.  
 Chamoisit 607.  
 Charcoal vgl. Kohle.  
 Chemie 1, 44, Experimental- (Elementar-) 45, allgemeine (theoretische), physikalische, analytische, physiologische, angewandte: Hütten-, Farben-, Parfüm-, Nahrungsmittel-, Agrikultur- 46, anorganische 46, organische 46, 406, 672; Etymologie des Wortes 47.  
 Chemische Rechentafel vgl. Rechentafel, chemische.  
 Chemie, organische vgl. b. Chemie.  
 Chinasilber 670.  
 Chilialpeter vgl. Natriumnitrat.  
 Cleveit 209, 214.  
 Chlor, Konstanten, Vork. 269, Bild., Darst. 270, Eig., flüssiges Chlor 271, Verhalten 272, Verwendung 273, Exp. 274, Historisches 273, physiol. Wirk., Gegenmittel 274, flüssiges 277, Verbb. mit H und O 280, mit N und S 292, Erk., Best. 291.  
 Chlor-aluminium, wasserfreies 568, wasserhaltiges 569, Verwendung 569.  
 — -ammonium 499, Dampfdichte 499, Dissociation 500, specif. Gewicht von Lösungen 499 (Tabelle).  
 — -äthyl 445.  
 — -baryum 522.  
 — -beryllium 588.  
 — -blei vgl. Bleichlorid.  
 — -brom 304.  
 — -calcium 529, wasserfreies 529, als Trockenmittel für Gase u. Flüssigkeiten, anomale Gefrierpunktniedrigung, Hydrate 530.  
 Chlor-chromsäure 628.  
 — -chromsaures Kalium 628.  
 — -dioxyd 289.  
 — -hydrat 272, 276.  
 — -jod 316.  
 — -kalium 487.  
 — -kalk 91, 275, 285, 286, 413, 530.  
 — -knallgas 277 und Fig. 132.  
 — -kobalt, wasserfreies 613, wasserhaltiges 614.  
 — -kohlenoxyd vgl. Phosgen.  
 — -kohlenstoff vgl. Tetrachlorkohlenstoff.  
 — -lithium 517.  
 — -magnesium 544, Darst. von wasserfreiem, wasserhaltiges 544.  
 — -methyl 445.  
 — -monoxyd 286, flüss., Darst. 290 u. Fig. 141.  
 — -natrium, Vork., Gewinnung, Eig. 510.  
 — -nickel 610.  
 — -peroxyd vgl. Chlordioxyd.  
 — -phosphonium 501.  
 — -phosphor 343.  
 — -phosphorstickstoff 346.  
 — -rubidium 494.  
 — -säure 280, Bild. 286, Darst., Eig. 287, Exp. 289.  
 — -saure Salze vgl. Chlorate.  
 — -schwefel 294.  
 — -silber vgl. Silberchlorid.  
 — -silber-Ammoniak 199, 200.  
 — -silicium, Darst. 470.  
 — -stickstoff 293.  
 — -strontium 524.  
 — -sulfonsäure 295.  
 — -verbindungen, Erk., Best. 291.  
 — -wasser 272, 276.  
 — -wasserstoff, Konst., Vork., Bild., Darst. 280, Eig., Verhalten 281, Hydrat 282, Exp. 283.  
 — -wismut 655.  
 — -zink 548, specif. Gew. der Lösungen 549, Tabelle.  
 Χλωρ vgl. Chlor.  
 Chlorate 287, Erk., Best. 291.  
 Chlore vgl. Chlor.  
 Chlorid 272.  
 Chloride, Bromide, Unterschied 299.  
 Chlorige Säure 289.  
 Chlorine vgl. Chlor.  
 Chloroform 445, Anwendung zur Temperaturmessung vgl. Thermometer.  
 Chlorophyll 588.  
 Chlorür 272.  
 Christoflmetall vgl. Chinasilber.  
 Chrom, Konst., Vork., Gewinnung 622, Eig., Legierungen, Verbb. m. O 623.  
 —, Verbb. mit S, Cl 627, F, P 628.  
 —, Anwendung der Verbindungen 629.  
 —, physiolog. Wirkung 629, Historisches 629.



**Chrom, Erk., Scheidung, Best.** 636.  
**Chrom-alaune** 626, 627.  
 — -amalgam 623.  
 — -chlorid vgl. Chromichlorid.  
 — -chlorür vgl. Chromochlorid.  
 — -eisenstein 622, 625.  
 — -fluorid 628.  
 — -gelb vgl. Bleichromat.  
 — -grün 625.  
 — -hydroxyd vgl. Chromihydroxyd.  
 — -hydroxydul vgl. Chromohydroxyd.  
 — -hydroxyduloxyd 624.  
 — -lack 629.  
 — -ocker 625.  
 — -oxyd 623, Darst., magnetisches 624.  
 — -oxydhydrat vgl. Chromihydroxyd.  
 — -phosphid 628.  
 — -rot vgl. Bleichromat, basisches.  
 — -säure 625, „Chlorhydrin vgl. Chlorchromsäure; Salze vgl. Chromate.  
 — -sesquioxid vgl. Chromoxyd.  
 — -sulfid 627.  
 — -trioxyd 624.  
 — -zinnober vgl. Bleichromat, basisches.  
**Chromate** 625.  
**Chromi-acetat** 629.  
 — -chlorid 628.  
 — -hydroxyd 624.  
 — -sulfat 627.  
**Chromite** 625.  
**Chromo-acetat** 628, Darst. 628.  
 — -chlorid 627.  
 — -hydroxyd 624.  
 — -sulfat, Doppelsalze 627.  
**Chromylchlorid** 628.  
**Chrysoberyll** 558, 566.  
**Χρυσός** vgl. Gold.  
**Χυτός ἀργύρεος** vgl. Quecksilber.  
**Coercibles Gas** vgl. Gas, unvollkommenes.  
**Cölestin** 524.  
**Colloide** 464.  
**Copper** vgl. Kupfer.  
**Coprolith** 532.  
**Coquimbit** 601.  
**Cotunnit** 649.  
**Cowlesofen** 325.  
**Crookesit** 267, 575.  
**Crownglas** vgl. unter Glas.  
**Cuivre** vgl. Kupfer.  
**Cupri-ammoniumsulfat** vgl. Kupfer-sulfatammoniak.  
 — -chlorid, Eig., specif. Gewicht der Lösungen 675.  
 — -hydroxyd 672.  
 — -karbonat, basisches 668, 676.  
 — -nitrat 672.  
 — -oxyd vgl. Kupferoxyd.  
 — -silikat 677.  
 — -sulfid 673.  
**Cupro-chlorid, Eig., Darst.** 674.  
 — -cyanid 676.  
 — -hydroxyd 672.

**Cupro-jodid** 307, 675.  
 — -oxyd vgl. Kupferoxydul.  
 — -silikat 677.  
 — -sulfid 672.  
**Cuprum** vgl. Kupfer.  
**Curcuma** 164.  
**Cyan** 440.  
**Cyankalium** 439, 491, technische Darst. 491, 503.  
**Cyannatrium** 516.  
**Cyansäure** 440.  
**Cyansaure Salze** vgl. die betr. Metallcyanate.  
**Cyanverbindungen** 439.  
**Cyanwasserstoffsäure, Darst., Eig., Verhalten** 439, physiol. Verhalten 440.

## D.

**Dampf** vgl. „Gase und Dämpfe“.  
**Dampfbad** vgl. Wasserbad.  
**Dampfdichte, Bestimmung** 64, 66, unter vermindertem Druck 64, vgl. auch unter Molekulargewicht, Bestimmung.  
**Dampfdruck** vgl. Tension.  
**Dampfkessel für Gasfeuerung** 137 (Fig. 54).  
**Davy's Sicherheitslampe** 407, 426 (Fig. 188 u. 189).  
**Davy's Glühlampe** 691 (Fig. 283 und 284).  
**Datolith** 375, 536.  
**Deaconprozefs** 271, 276.  
**Decigramm** 7.  
**Decipium** 50.  
**Dekadische Logarithmen** vgl. Logarithmen.  
**Dekadisches Zahlensystem** vgl. Zahlensystem, dekadisches.  
**Dekagramm** 7.  
**Deltametall** 670.  
**Delvauxit** 604.  
**Dephlogistisirte Luft** vgl. Sauerstoff.  
**Dermatol** vgl. gerbsaures Wismut.  
**Destillation** 26, unter vermindertem Druck 158, 229.  
**Dessauer Brenner** vgl. b. Brenner.  
**Diabolus metallorum** vgl. Zinn.  
**Dialogit** 622.  
**Dialyse** 464, 631.  
**Dialysator** 463 (Fig. 232).  
**Diamant, Konst., Vork.** 382, Bild. 383 Eig. 384, Bearbeitung, Verwendung 389, specif. Wärme 390; Verbrennung 452.  
**Diamantspat** vgl. Korund.  
**Diammoniumphosphat** 500.  
**Diamond** vgl. Diamant.  
**Diana** vgl. Silber.  
**Diaspor** 565.  
**Diazomethan** 440.

Diazomethandisulfosäure 192, 440, Darst. 444.  
 Diazoverbindungen 145, 176.  
 Dicalciumphosphat 532.  
 Dichlormethanal vgl. Phosgen.  
 Dichromate 626.  
 Dichromsaure Salze vgl. Dichromate.  
 Dichte 11, kritische 24, vgl. auch Volumgewicht und Gewicht, spezifisches.  
 Dicyan vgl. Cyan.  
 Didym 51, 381.  
 Differentialrechnung 6, -quotient 7.  
 Diffusion vgl. b. Gase, Diffusion.  
 Dihydroxylaminsulfonsäure 248.  
 Dikaliumphosphat 489.  
 Dimensionen 5, Rechnung mit mehr als drei 6.  
 Dimethylpyron 101.  
 Dimorphie 556.  
 Dinatriumphosphat 336, 511.  
 Dioptas 463, 677.  
 Diphenylamin 170.  
 Diphenyljodonium 577.  
 Diplatosamin 694.  
 Dissociation 41, 134, 499, 603.  
 — elektrolytische 715, hydrolytische 715.  
 Disthen 570.  
 Disulfite 243.  
 Dithionige Säure vgl. Thioschwefelsäure.  
 Dithionsäure 240, 242, 253.  
 Diwolframsäure 633.  
 Döbereiner'sches Feuerzeug vgl. Wasserstoffgas-Zündmaschine.  
 Dolium Galea 245.  
 Dolomit 540, 546.  
 Dornenwände 510.  
 Doppelcentner 8.  
 Doppelsalze, Theorie der 495.  
 Doppelspat vgl. Kalkspat.  
 Doppelsuperphosphat 532.  
 Doppeltkohlensaures Ammonium vgl. Ammoniumdikarbonat.  
 Dowsonapparat 436.  
 Dowsongas 435, Heizwert 437 (Tabellen).  
 Dreifach-Chlorantimon vgl. Antimontrichlorid.  
 Druck, kritischer 24, normaler 107, osmotischer 37, 163.  
 Druckfestigkeit 573.  
 Drummond's Kalklicht 96, 124.  
 Duckstein vgl. Tuffstein.  
 Dunsthöhle 392.  
 Dürkheimer Salzsole 496.  
 Dutch oil vgl. Äthylenchlorid.  
 Dyskrasit 665.  
 Dysprosium 51.

## E.

Eau de Javelle vgl. Kaliumhypochlorit.  
 Eau de Labarraque vgl. Natriumhypochlorit.

Eau oxygénée vgl. Wasserstoffsüberoxyd.  
 Edelerden 476.  
 Edelgase 78, 208 ff.  
 Edelmetalle 475, 678, 705, Historisches, Erk., Scheidung 705.  
 Edelsalze 479, 492.  
 Effekt, pyrometrischer 86, 109, 113, 123, 433, 562, kalorimetrischer 109, 433, vgl. auch Heizwert.  
 Einheit der specif. Gewichte 11, 12.  
 — der Atomgewichte 60, 88.  
 — des elektrischen Widerstandes 552.  
 Einleitungsrohr für Gase 276 (Fig. 128).  
 Eis, spec. Gew., Eig., Ausdehnungskoeffizient, Schmelzpunkt 131, Kristallform 132 u. Fig. 51 u. 52.  
 Eisessig 506.  
 Eiskalorimeter vgl. unter Kalorimeter.  
 Eismaschine von Carré 204 u. Fig. 75.  
 Eisen, Konst., Vork. 587, Darst., Eig. 588, Atomgewicht, technisches (Roheisen), Verarbeitung 589, pyrophorisches 588, Magnetismus 588, Rosten 588, galvanisiertes, passives 589, Produktion, Statistisches, Historisches 594, Verbb. mit O u. H 595, mit N, S 598, mit Cl 602, mit Br, J, P 603, mit As, C 604; Erk., Scheidung, Best. 636.  
 Eisen-alaune 602.  
 — -bromid vgl. Ferribromid.  
 — -bromür vgl. Ferrobromid.  
 — -carbide 604.  
 — -chlorid vgl. Ferrichlorid.  
 — -chlorür vgl. Ferrochlorid.  
 — -disulfid 599.  
 — -erze 588.  
 — -glanz 596.  
 — -glimmer 596.  
 — -glimmerschiefer 595.  
 — -gruppe 476, 587, Erkennung, Scheidung 636.  
 — -heptakarbonyl vgl. Kohlenoxydeisen.  
 — -hydroxyd vgl. Ferrihydroxyd.  
 — -hydroxydul vgl. Ferrohydroxyd.  
 — -jodid vgl. Ferrijodid.  
 — -jodür vgl. Ferrojodid.  
 — -mangane 589.  
 — -ocker 605.  
 — -oxyd 595.  
 — -oxydhydrat vgl. Ferrihydroxyd.  
 — -oxydul 595.  
 — -oxydulhydrat vgl. Ferrohydroxyd.  
 — -oxyduloxyd 595.  
 — -pentakarbonyl vgl. Kohlenoxydeisen.  
 — -rahm 596.  
 — -rost vgl. Ferrihydroxyd.  
 — -säuerlinge 393, 588.  
 — -säure 597.

Eisen-saures Kalium vgl. Kaliumferrat.  
 — -sesquisulfid vgl. Eisensulfid.  
 — -sinter 607.  
 — -sulfid vgl. Ferrisulfid.  
 — -sulfür vgl. Ferrosulfid.  
 — -vitriol vgl. Ferrosulfat.  
 — -wasserstoff 596.  
 Ekaaluminium vgl. Gallium.  
 Ekabor vgl. Scandium.  
 Ekasilicium vgl. Germanium.  
 Elayl vgl. Äthylen.  
 Elektrizität, Transport 714, Messung der Menge, der Stärke, der Spannung 714, des Widerstandes 711, 717, -druck 714.  
 Elektrizitäts-druck vgl. unter Elektrizität.  
 — -leiter, erster Klasse 712, nicht metallische: zweiter u. dritter Klasse 713, geschmolzene, feuchte 713.  
 Elektrischer Ofen vgl. b. Ofen.  
 Elektrochemie 106, 530, Elektrizitäts- u. Wärmeleitung der Metalle 711, der Nichtmetalle 713, elektrolytische Zersetzung, Iontentheorie 713, Gesetz v. Faraday, Elektrizitätsdruck, Lösungsdruck, Theorie von Clausius 714, elektrolytische und hydrolytische Zersetzung, Anomalien 715, Anwendungen der Iontentheorie 716, Historisches 718.  
 Elektroden 134.  
 Elektrolytische Metallgewinnung vgl. unter Metalle.  
 Elektrum 684.  
 Elektrolyte 163.  
 Elektrolytische Dissociation vgl. unter Dissociation.  
 Elektrolyse 657, 667, 714.  
 Elementaranalyse, organische 672.  
 Elementarchemie vgl. unter Chemie.  
 Elemente, chemische vgl. Grundstoffe, chemische.  
 Elemente, galvanische vgl. Galvanische Zellen.  
 Email vgl. Glas.  
 Emaile 614, 640.  
 Emmonit 524.  
 Enantiotropismus 237.  
 Energetik 58.  
 Energie, Umwandlung von chemischer in Licht- 415.  
 Englischrot 596.  
 Equisetum arvense, -hiemale 461.  
 Erbium 586.  
 Erde, Zusammensetzung 52, Tabelle.  
 Erden 176, 559, Erkennung, Bestimmung 586.  
 — alkalische 476, 519, Allgemeines, Erk., Scheidung 538, Spektre 538, 539 und Tafel IV, Historisches 539.  
 Erdmeridian 4 u. Anm.

Erdöl, amerikanisches 409, von Baku 411, Heizwert 438 (Tabellen).  
 Erdquadrant 3, 4.  
 Erdrinde, Zusammensetzung 52.  
 Erstarrung 21.  
 Essigsäure Salze vgl. die betr. Acetate.  
 Ester 407.  
 Étain vgl. Zinn.  
 Eudiometer 232 (Fig. 99 bis 104).  
 Eudiometrische Methoden 224, Versuche 231.  
 Eukairit 267.  
 Euklas 558.  
 Euxenit 209, 578.  
 Exotherme Verbindungen vgl. b. Verbindungen.  
 Experimentalchemie vgl. unter Chemie.  
 Exponenten 2, negative 2.  
 Exsiccator vgl. Vakuumexsiccator.

## F.

Fahlerz 372.  
 Farben, Maler- u. Anstrich- 522, 548, 550, 595, 627, 651, 676.  
 Farbenchemie vgl. unter Chemie.  
 Farbige Glas vgl. unter Glas.  
 Farbstoffe, anorganische 570.  
 Fasergyps 528.  
 Fayalit 607.  
 Fayence 571.  
 Federalaun 567.  
 Federwage 9.  
 Fehler, wahrscheinlicher 2.  
 Feldspat 461, 502, 570.  
 Fer vgl. Eisen.  
 Fergusonit 209, 578.  
 Ferri-arseniat 604.  
 — -arsenit 604.  
 — -chlorid 602, specif. Gewicht der Lösungen 602, Tabelle.  
 — -cyankalium 606.  
 — -cyanwasserstoffsäure 606.  
 — -ferrocyanid 439, 606 (Berlinerblau).  
 — -hydroxyd 597, lösliches 597.  
 — -jodid 603.  
 — -phosphat 336, 604.  
 — -rhodanid 607.  
 — -silikate 607.  
 — -sulfat 601, spec. Gew. d. Lösungen 601 (Tabelle), basisches 602.  
 — -sulfid 599.  
 Ferro-arsenit 604.  
 — -bromid 301, 603.  
 — -chlorid 602.  
 — -chrom 623.  
 — -chromit 625.  
 — -cyankalium 439, 606.  
 — -cyanwasserstoffsäure 605.  
 — -ferricyanid 607.  
 — -ferrihydroxyd 596.  
 — -ferrocyanid 606.

Ferri-hydroxyd 596.  
 — -jodid 603.  
 — -karbonat 605, saures 605.  
 — -mangan 616.  
 — -nitrat 598.  
 — -phosphat 604.  
 — -silikat 607.  
 — -sulfat 600, spec. Gew. d. Lösungen 601 (Tabelle), als Reduktionsmittel, Doppelsalze 601.  
 — -sulfid 598.  
 Ferrum vgl. Eisen.  
 — jodatum saccharatum 603.  
 — limatum 598.  
 Fettgas 433.  
 Feuer, heilige von Surachani 408.  
 Feuer-luft vgl. Sauerstoff.  
 — -stein 460.  
 — -werkerei 422, 541.  
 Feuerung vgl. b. Ofen, Brenner und Heizmaterial.  
 Feurige Schwaden vergl. Schwaden, feurige.  
 Fibroferrit 602.  
 Filtriren unter vermindertem Druck 228 u. Fig. 93 bis 95.  
 Fixirsalz vgl. Natriumthiosulfat.  
 Flintenschrot vgl. Schrot.  
 Flächenmaße 5.  
 Flamme, Theorie 418, Kerzen- 419, farbige 420, 422, Exp. 453, Struktur, Exp. 457.  
 Flammenschutzmittel 513, 634.  
 Fliegengift 357.  
 Fliegenstein vgl. Arsen.  
 Flintglas 577, vgl. auch Glas.  
 Flores Antimonii vgl. Antimonhexoxyd.  
 Flores Zinci vgl. Zinkoxyd.  
 Floridaphosphate 532.  
 Flüchtliges Alkali vgl. Ammoniak.  
 Flüchtigkeit, Nicht- 23.  
 Fluor, Konst., Vork., Darst. 319, 322, Eig., anomale Dichte, Verhalten 319, Historisches 321, Exp. 322.  
 Fluor-aluminium 569.  
 — -bor vgl. Borfluorid.  
 — -calcium 531.  
 — -kalium 489.  
 — -kohlenstoff 445, 446.  
 — -methyl 445.  
 — -silber 321.  
 — -silber vgl. Silberfluorid.  
 — -silicium 468, 471.  
 — -stickstoff 321.  
 — -wasserstoff, Konst., Darst. 320, 323, Eig. 320, Dampfdichte, Historisches 321.  
 — -wasserstoffsäure vgl. Fluorwasserstoff.  
 Fluorescenz 696.  
 Fluoride 321.  
 Fluorine vgl. Fluor.

Fluoroform 445.  
 Flusseisen 590.  
 Flüssigkeit, Binnendruck 20.  
 Flüssigkeiten, Aufbewahrung niedrig siedender 459.  
 Flufs-mittel 590.  
 — -säure vgl. Fluorwasserstoff.  
 — -spat 319, 531.  
 — -stahl 590.  
 Formaldehyd 677, 690.  
 Formen vgl. Methan.  
 „Formeln, chemische“ 62.  
 Forsunkafeuerung 432.  
 Frauenglas 528.  
 Fraunhofer'sche Linien vgl. Sonnenspektrum.  
 Frisch-blei 644.  
 — -schlacke vgl. Ferrosilikat.  
 Фторъ vgl. Fluor.  
 Фтористо-Водородная кислота vgl. Fluorwasserstoff.  
 Fulminate 557.  
 Fumarolen 378.  
 Fünffach-Chlorantimon vgl. Antimonpentachlorid.  
 — -Schwefelantimon vgl. Antimonpentasulfid.  
 — -Schwefelcalcium 528.  
 Funkenspektren 422.  
 Funktion 6.

## G.

Gadolinit 578, 579, 586.  
 Gadolinium 586.  
 Gahnit 566.  
 Gallium, Konst., Historisches 573, Vork., Darst., Eig., Verbb. 574, Nachweis 574.  
 Gallium-dichlorid 574.  
 — -nitrat 574.  
 — -oxyd 574.  
 — -sulfat 574.  
 — -sulfid 574.  
 — -trichlorid 574.  
 Galmei 546, 549.  
 Galvanische Zellen, umkehrbare vgl. Bleisammler.  
 Garkupfer 667.  
 Gas, vollkommenes, unvollkommenes 24, ideales 33; vgl. auch b. Gase.  
 Gas, ölbildendes 410, vgl. auch Äthylen.  
 — sylvestre vgl. Kohlendioxyd.  
 Gas-behälter 94 u. Fig. 19 u. 20.  
 — -beleuchtung 415, 416, 418.  
 — -brenner vgl. b. Brenner.  
 — -erzeuger von Burgemeister 433.  
 Gasdichte vgl. Dichte.  
 Gasgesetze 23, 28, 32, 34, 36, 41, 57.  
 Gasglühlicht vgl. Auerlicht.  
 Gasmoleküle, lebendige Kraft der 34, Konstanten 36 (Tabelle), Dissocia-

- tion u. Polymerisation 41; Geschwindigkeit Beilage II.
- Gasofen, von Rösler 431, 531.
- Gasöl 433.
- Gasometer vgl. Gasbehälter.
- Gasreinigungsmasse 606.
- Gase, Unterschied v. Gasen u. Dämpfen 23, 25, Schallgeschwindigkeit 70, vollkommene Gase 77, ideale 33, 77, Trocknen der 117, Diffusion 230, Aufsammlung 88, 93, 286 (Fig. 17 bis 20); Waschen 117.
- Gay-Lussac'scher Apparat 246 u. Fig. 110.
- Gaylussit 536.
- Gaz sulfureux vgl. Schwefeldioxyd.
- Gefälle vgl. Differentialquotient.
- Gefrierpunktserniedrigung 38, 68, 530.
- Gegengifte gegen Arsen 604, gegen Blei 646.
- Geißlerrohr 421.
- Gelb, Kasseler vgl. Bleichlorid, basisches.
- Gelbbleierz 630.
- Gelbeisenstein 597, 607.
- Gelbes chromsaures Kalium vgl. Kaliumchromat.
- Gelbgas 363.
- Gelbgold 684.
- Gelbguss vgl. Messing.
- Generatorgas 436, Heizwert 437 (Tabellen).
- Geokronit 372.
- Gerätéglass vgl. unter Glas.
- Gerbsaures Wismut 656.
- Germanium, Konst., Vork., Darst., Eig. 472, Historisches 474, specif. Wärme, Verbb. des vier- und zweiwertigen 473, Erk., Best., Historisches 474.
- Germanium-chloroform 474.
- -dioxyd 473.
- -disulfid 473.
- -hydroxydul 473.
- -kaliumfluorid 474.
- -oxychlorid 474.
- -säure 473.
- -sulfür 473.
- -tetrachlorid 473.
- -tetrafluorid 473.
- Geschützbronze 670.
- Gesetz, periodisches vgl. System der Grundstoffe.
- Getränke, moussirende 399, 402.
- Gewicht 9, absolutes der Gasmoleküle 36, absolutes der Atome vgl. unter Atome, Verbindungs- Äquivalent- 54, 55, 59, 63, spezifisches Gewicht 11, Tabellen a. Seite 12, 18, Tafel a. Seite 19, Gehaltsbestimmung von Lösungen 12, Methoden zur Ermittlung 14, Bunsen's Methode 34.
- Gewichte, metrische 7, ältere u. fremdländische 8.
- Gewichtssystem 7, 8.
- Geyser 214.
- Gibbsit 569.
- Giftmehl vgl. Arsenhexoxyd.
- Glanzgold 685, 699.
- Glanzkobalt 613, 614.
- Glas, Löslichkeit in Wasser 133, Ätzen 324, Bildung 465, Fabrikation, verschiedene Arten 536, farbiges, leicht- u. schwerschmelzbares Gerätéglass, (Jenaer) 537, Historisches 538; Dichtung von Glas an Metall 531, Blei- 651, Flint- 651, Krystall- 651.
- Glasfeder von Kundt 209, 210.
- Glashafen 537.
- Glaskopf, brauner 597.
- Glasröhren, tönende vgl. Harmonika.
- Glassate 537.
- Glasur 571, 651.
- Glaubersalz vgl. Natriumsulfat.
- Glaukodym 51.
- Gleichungen, chemische 62.
- Gleichheitsphotometer vgl. Photometer von Lummer-Brodhun.
- Gletscherbildung 131.
- Glimmer 570, 576.
- Glimmerschiefer 588.
- Глинист vgl. Aluminium.
- Glockenmetall 639, 670.
- Gloverturm 246 u. Fig. 110.
- Glühlampe von Davy vgl. b. Davy.
- Glühlicht vgl. Gasglühlicht.
- Gneis 570.
- Gnomium 51.
- Gold, Vork. 679, Gewinnung 644, Amalgamationsverfahren 680, Chlorierungsverfahren, Cyankaliumverfahren 681, Reindarstellung 681, Eig., kolloidales 682, Historisches, Statistisches 683, Legierungen, Verwendung für Münzzwecke 684, in der Medizin, Photographie, Glastechnik 685, Verbb. 686, Erkenn., Bestimm. 705.
- Gold, Mannheimer 639.
- Gold-chlorid vgl. Aurichlorid, -chlorwasserstoffsäure 687.
- -carbid 687.
- -chlorür vgl. Aurochlorid.
- -extraction vgl. Goldgewinnung.
- faules 699.
- -hydrosol 682.
- -hydroxyd 686.
- -hydroxydul 686.
- -oxyd 686.
- -oxydul 686.
- -purpur, Cassius's- 682.
- -säure, m-, 686.
- Goldsaure Salze vgl. Aurate.
- Goldschaum, unechter 272.
- Goldschwefel vgl. Antimonpentasulfid.
- -wasser, Danziger 685.

- Goldschmidt's Schweißverfahren 562, 615, 623.  
 Goldwährung 684.  
 Göthit 597.  
 Gradirhäuser 510.  
 Gramm 7.  
 Grammmolekül 38.  
 Granat 461, 570.  
 Granit 461, 570.  
 Graphische Konstruktion des periodischen Gesetzes vgl. unter System der Grundstoffe.  
 Graphit, Vork. 382, Bild. 383, Eig. 386, Verwendung 389, Heizwert 347 (Tabellen).  
 Graphitsäure 386.  
 Graubraunsteinerz 616.  
 Grauspiefsglanz 371.  
 Greenockit 550.  
 Gröfse, absolute der Atome vgl. unter Atome.  
 Größen, variable 6.  
 Größenordnungen der in der Natur vorkommenden Entfernungen und Geschwindigkeiten 718 u. Beilage II.  
 Grubengas vgl. Methan.  
 Grubenlampe vgl. Davy'sche Sicherheitslampe.  
 Grün, Braunschweiger vgl. Braunschweiger Grün.  
 Grundirsalz vgl. Natriumstannat.  
 Grundstoff vgl. Element, chemisches.  
 Grundstoffe, chemische 49, Tabelle 50, 61, 707 u. Beilage I, unsichere 50, angebliche 51, Häufigkeit 52, Allgemeines 76 u. 706 ff.  
 — Wertigkeit 707.  
 — Hydrüre der 707.  
 — typische 710.  
 Grüneisenstein 604.  
 Grünspan vgl. Kupferkarbonat, basisches.  
 Guanidin, Base und Nitrat 441.  
 Guajak tinktur, Verwendung 100.  
 Guignet's Grün 625.  
 Guß, schmiedbarer 590.  
 Gußeisen 589.  
 Gußstahl 592.  
 Gyps 528, gebrannter, totgebrannter 529.  
 Gypsstein 528.  
 — -spat 528.  
 — -zwilling 528, Fig. 248.
- H.**
- Haarkies 609.  
 Haarsalz 567.  
 Haftenergie für elektrische Ladung 166.  
 Hahntrichter 283 u. Fig. 139 u. 140.  
 Haidingerit 533.  
 Halogene 78, Scheidung 310.  
 Hämoglobin, Verbb. mit Sauerstoff, Kohlenoxyd 404.  
 Harmonika, chemische 120 u. Fig. 40 bis 42.  
 Harmotom 520.  
 Harnstoff 440.  
 Harrogate 214.  
 Hartblei 368, 645.  
 Hartmanganerz 620.  
 Hartmarmor 529.  
 Hauerit 621.  
 Hauptgase 78, Spektre 114 u. Tafel I.  
 Hauptsätze der mechanischen Wärmetheorie vgl. Wärmetheorie, mechanische.  
 Hausmannit 615, 616.  
 Hefnerlicht 425.  
 Heilige Feuer vgl. Feuer, heilige.  
 Heizgas 426, Erzeugung von 433.  
 Heizgase 405.  
 Heizmaterialien 426.  
 Heizwerte der Brennmaterialien 436, 437 (Tabellen), Bestimmung 438.  
 Hektar 5.  
 Hektogramm 7.  
 Hektoliter 5.  
 Helium, Vork. 208, Darst. 209, Eig. 213, Spektrum 211, 213 u. Tafel II, chem. Verh. 213, Historisches 214.  
 Heliumthermometer 32, 223.  
 Helvin 558, 662.  
 Hepar vgl. Schwefelleber.  
 Heteroklin 622.  
 Hexagonales System vgl. Eis, Krystallform.  
 Hexathionsäure 253.  
 Hirschhornsalz 501.  
 Hisingerit 607.  
 Hochofen 591 (Fig. 266), Phasen des Hochofenbetriebes 590.  
 Hofmann'sche Vorlage 256, 447 u. Fig. 204.  
 Höllenstein vgl. Silbernitrat.  
 Holmium 51.  
 Holzkohle 387, 391, Heizwert 348 (Tabelle); Absorption von Gasen durch, entfärbende Kraft 448.  
 Hornblei vgl. Bleichlorid.  
 Hornblende 461, 546, 587.  
 Hornsilber 664.  
 Houille vgl. Kohle.  
 Hundsgrotte 392.  
 Hüttenchemie vgl. unter Chemie.  
 Hüttenrauch vgl. Arsenhexoxyd.  
 Hyalosiderit 607.  
 Hydrargyllit 565.  
 Hydrargyrum vgl. Quecksilber.  
 Hydrargyrum muriaticum corrosivum vgl. Quecksilberchlorid.  
 Hydrargyrum muriaticum mite vgl. Quecksilberchlorür.

Hydrazin, Bild., Darst., Eig. 192, Hydrat 193, 506, Salze 194, 539, Historisches 194.  
 Hydrazinsulfat 192, 539.  
 Hydrobromic acid vgl. Bromwasserstoff.  
 Hydrofluoric acid vgl. Fluorwasserstoff.  
 Hydrogen, Hydrogène vgl. Wasserstoff.  
 Hydrogène sulfuré vgl. Schwefelwasserstoff.  
 Hydrogenium vgl. Wasserstoff.  
 Hydrogenium peroxydatum vgl. Wasserstoffsperoxyd.  
 Hydrojodic acid vgl. Jodwasserstoff.  
 Hydrosale 658, 682.  
 Hydrostatische Wage vgl. Wage, hydrostatische.  
 Hydrosulfide s. bei den betr. Metallen.  
 Hydrothionsäure vgl. Schwefelwasserstoff.  
 Hydroxyde de potasse vgl. Kaliumhydroxyd.  
 Hydroxylamin, Konstanten, Bild. 206, Darst., Eig., Reactionen 207, Nachweis, Best. 208, Chlorhydrat, Sulfat, Phosphat 501.  
 Hydroxylamindisulfonsaures Kalium 207.  
 Hygroskopische Substanzen vgl. Substanzen, zerfliessliche.  
 Hypochlorite 286, Erk., Best. 291.  
 Hyrgol 552.

## I.

Ideale Gase vgl. b. Gas.  
 Indium, Konst., Vork. 574, Historisches, Darst., Eig., Verbb. 575, Spektrum 538 (Tafel IV).  
 Indium-ammoniumalaun 575.  
 — -dichlorid 575.  
 — -hydroxyd 575.  
 — -monochlorid 575.  
 — -nitrat 575.  
 — -sulfat 575.  
 — -sulfhydrat 575.  
 — -sulfid 575.  
 — -trichlorid 575.  
 Infusorienerde vgl. Kieselgur.  
 Intensivleuchtgas vgl. Acetylen.  
 Iодъ vgl. Jod.  
 Iодистоводородная кислота vgl. Jodwasserstoff.  
 Ionen 38, 134, 163, 350, positive 714, negative 714, 719.  
 Ionentheorie 713, Anwendung 716.  
 Iridium, Konst., Vork., Reindarstellung 696, Eig., Legirungen, Verbb. 697, 698, Verwendung 698, Erk., Best. 705.

Iron vgl. Eisen.  
 Isomerie, geometrische, Struktur- 182.  
 Itaberit 595.  
 Itacolumit 382.

## J.

Jamesonit 372.  
 Jaspis 460.  
 Jenaer Glas vgl. unter Glas.  
 Jod, Konst., Vork. 304, Bild., Darst., Eig. 307, Löslichkeit 307, Tinktur, physiol. Wirkung, Verwendung 308, Fabrikation, Entwicklung, Nachweis, Best. 309, 315, Historisches, Bedeutung der Entdeckung 311, Exp. 317, Verbb. mit O und OH 313, mit N, S, Br, Cl 315.  
 Jod-aluminium 569.  
 — -arsen 364.  
 — -blei 650.  
 — -kalium 489, stärke 100.  
 — -kohlenstoff 445.  
 — -magnesium 545.  
 — -methyl 445.  
 — -pentafluorid 313, 321.  
 — -pentoxyd 313, 314.  
 — -phosphor 347.  
 — -phosphonium 331, 354, 501, Darst. 354.  
 — -quecksilber vgl. Quecksilberjodid.  
 — -rubidium 495.  
 — -rubidiumtetrachlorid 495.  
 — -säure 313, 314.  
 — -saure Salze vgl. Jodate.  
 — -schwefel 316.  
 — -silber 665.  
 — -stickstoff 315, Darst. 318.  
 — -trichlorid 316, Darst. 318.  
 Jod-wasserstoff, Konst. 311, Darst. 312, 317, Eig., Löslichkeit 312, Verhalten, Verwendung 313.  
 — -wasserstoffsäure vgl. Jodwasserstoff.  
 — -wismut 655.  
 — -zink 549.  
 Jodate 314.  
 Jode vgl. Jod.  
 Jodide, Bromide, Chloride, Unterschied 309.  
 Jodine vgl. Jod.  
 Jodoform 445, 446.  
 Jodometrie 310, 360.  
 Jodonium 577.  
 Jodoniumverbindungen 577.  
 Jodosoverbindungen 577.  
 Jodstärke 100.  
 Jodum vgl. Jod.  
 Jolly'sches Luftthermometer vgl. bei Thermometer.  
 Jungfernquecksilber 550.



## K.

- Kainit 543.  
 Kainosit 578.  
 Kakodylverbindungen 357.  
 Kal vgl. Kalorie.  
 Kalaït 569.  
 Kali causticum vgl. Kaliumhydroxyd.  
 — causticum fusum vgl. Kaliumhydroxyd.  
 — hydricum alkohole depuratum vgl. Kaliumhydroxyd, Reinigung.  
 — hydricum vgl. Kaliumhydroxyd.  
 Kali-apparate 402.  
 — -glas vgl. unter Glas.  
 — -hydrat vgl. Kalilauge.  
 — -lauge 483 vgl. auch Kaliumhydroxyd.  
 — -salpeter vgl. Kaliumnitrat.  
 — -salzlager 543, 575, Entstehung 480, Produktion der Kaliwerke 480, 481 (Tabellen), Entdeckung 492.  
 — -wasserglas 492.  
 Kalaït vgl. Kalium.  
 Kalium, Konst., Vork. 479, Produktion an -Salzen 480, 481, Darst., Eig. 481, Verbb. mit O und H 482, Verbb. mit N 484, S 486, Halogenen 487, F, P, C 489, mit Cyan, Rhodan, Si 491, Historisches, Statistisches 492, Erk. 612.  
 — hydricum vgl. Kaliumhydroxyd.  
 — sulfuricum vgl. Kaliumsulfat.  
 Kalium-alaun 568.  
 — -amid 484.  
 — -aurat 686.  
 — -bromid vgl. Bromkalium.  
 — -carbid 489.  
 — -chlorat 79, 288, 488, Anwendung 488.  
 — -chlorid vgl. Chlorkalium.  
 — -chlorit 286, 289, 488.  
 — -chromat 625, specif. Gewicht der Lösungen 626, Tabelle.  
 — -cyanat 491.  
 — -cyanid vgl. Cyankalium.  
 — -dichromat 626, specif. Gewicht der Lösungen 626, Tabelle.  
 — -dikarbonat 490.  
 — -dioxyd 482.  
 — -disulfat 487.  
 — -disulfit 487.  
 — -ferrat 597, Darst. 598.  
 — -fluorid vgl. Fluorkalium.  
 — -hydrosulfid 486.  
 — -hydroxyd, Bild., Reinigung, Darst., Eig., specif. Gewicht von Lösungen 482, Versendung, Anwendung, Prüfung 484.  
 — -hydrür 482.  
 — -hypochlorit 286, 488.  
 Kalium-iridiumchlorid 698.  
 — -jodid vgl. Jodkalium.  
 — -karbonat 489.  
 — -manganat 620.  
 — -manganit 620.  
 — -magnesiumkarbonat 545.  
 — -magnesiumsulfat 543.  
 — -natrium 503.  
 — -nitrat 485.  
 — -nitrid 484.  
 — -nitrit 485.  
 — -oximidosulfonat 266, 682.  
 — -palladiumchlorid 701.  
 — -perchlorat 288, 289, 488.  
 — -permanganat 620.  
 — -m-phosphat 489.  
 — -platinchlorid vgl. Kaliumplatini-chlorid.  
 — -platinchlorür vgl. Kaliumplatinochlorid.  
 — -platinichlorid 695.  
 — -platinochlorid 694.  
 — -pyroantimoniat 489.  
 — -pyrosulfat 487.  
 — -salze, Verarbeitung der natürlichen 481.  
 — -silikat 491.  
 — -stannat 640.  
 — -subchlorid 488.  
 — -subchlorür 488.  
 — -subchlorür vgl. Kaliumsubchlorid.  
 — -sulfat 487.  
 — -sulfid 487.  
 — -sulfit 487.  
 — -verbb., Produktion 480, 481, Tabellen.  
 Kalk, gebrannter 526, gelöscht 527, totgebrannter, magerer 572.  
 — -hydrat vgl. Calciumhydroxyd.  
 — -licht (Drummond) 124.  
 — -milch 527, Gehalt an Ätzkalk 527 (Tabelle).  
 — -sinter 535.  
 — -spat 524, 535.  
 — -stein 526, 535.  
 — -wasser 527.  
 Kalomel vgl. Quecksilberchlorür.  
 Kalorie 109, grosse, kleine, Ostwald's 40.  
 Kalorimeter, Eis- von Bunsen 65 u. Fig. 6.  
 Kalorimeter von Bunsen, von Berthelot, von Junkers 438.  
 Kalorimetrischer Effekt 113.  
 Kälteerzeugung vgl. Eismaschinen und Kühlmaschinen.  
 Kältegrade vgl. Thermometer.  
 Kältemischung mitt. CO<sub>2</sub> 396.  
 Kammersäure 248.  
 Kanonenmetall 639.  
 Kaolin 570.  
 Karbonate 398.

- Karbonsäuren 407.  
 Karbonyl 407.  
 Karbonylchlorid vgl. Phosgen.  
 Karnallit 143, 194, 487, 540, 543, 545, 575.  
 Karnallitindustrie von Staßfurt 296.  
 Karphosiderit 604.  
 Kasdir vgl. Zinn, Historisches.  
 Kasseler Gelb vgl. Bleichlorid, basisches.  
*Κασσίτερος* vgl. Zinn.  
 Katalyse vgl. Kontaktwirkungen.  
 Kathode 106, 111, 163, 714.  
 Kaustisches Ammoniak vgl. Ammoniak.  
 Keilhaut 578.  
 Kelp 311.  
 Kennziffer 3.  
 Keramik 571.  
 Keriz 127.  
 Kerzenfabrikation 329, 409.  
 Kesselstein 133.  
 Ketone 407.  
 Kiese 234, 246.  
 Kiesel vgl. Silicium.  
 Kiesel-erde vgl. Siliciumdioxyd.  
 — -fluorbaryum 523.  
 — -fluorkalium 469, 492.  
 — -fluorstrontium 643.  
 — -fluorwasserstoffsäure 469, 492.  
 — -gur 460.  
 — -malachit 677.  
 — -säure, lösliche u. m- 463.  
 — -säureanhydrid vgl. Siliciumdioxyd.  
 — -sinter 460, 461.  
 — -wismut 656.  
 — -zinkspat 549.  
 Kieserit 542.  
 Kilbrikenit 372.  
 Kilogramm 7.  
 Kilometer 3.  
 Kipp'scher Apparat 91 (Fig. 16), 116, 176, 274, 283, 408 (Fig. 127).  
*Кислородъ* vgl. Sauerstoff.  
 Kjeldahl's Reaktion 195.  
 Klumegas vgl. Acetylen.  
 Knallgas 110, Entzündung 122, Bild. aus überhitztem Wasserdampf 135.  
 Knallgasflamme, Temp. 135.  
 Knallgasgebläse 123 (Fig. 47 u. 48).  
 Knallgold 686.  
 Knallluft vgl. Knallgas.  
 Knallpulver 486.  
 Knallquecksilber 557.  
 Knallsäure 440, 557.  
 Knallsaures Silber 665.  
 Knallsilber 662, 666.  
 Knallsilber Berthelot's vgl. Silberamid.  
 Knochenasche 319, 325, 532.  
 Knochenkohle vgl. Kohle, organische.  
 Kobalt, Konst., Vork., Darst., pyrophorisches, Eig., Historisches, Verwendung, Verbb. mit O 611, mit O und H, N 612, mit S, Cl 613, P, As, C, Si 614, Erk., Scheidung, Best. 636.  
 Kobalt-ammoniumverbindungen vgl. Kobaltiakverbindungen.  
 — -blau 614.  
 — -bleierz 649.  
 — -blüte 614.  
 — -dioxyd 612.  
 — -disulfid 613.  
 — -glanz 611.  
 — -hydroxyd vgl. Kobaltihydroxyd.  
 — -hydroxydul vgl. Kobaltohydroxyd.  
 — -karbonat 614.  
 — -kies 611, 613.  
 — -oxyd 612.  
 — -oxydul 611.  
 — -oxyduloxyd 612.  
 — -phosphat 614.  
 — -sesquioxyd vgl. Kobaltoxyd.  
 — -sesquisulfid vgl. Kobaltsulfid.  
 — -silicid 614.  
 — -sulfid 613.  
 — -sulfür 613.  
 — -vitriol vgl. Kobaltosulfat.  
 Kobaltiakverbindungen 612.  
 Kobaltihydroxyd 612.  
 Kobaltinitrowasserstoffsäure 612.  
 Kobaltinitrowasserstoffsäures Natrium 612, Darst. 613.  
 Kobaltioxyd vgl. Kobaltoxyd.  
 Kobaltoarsenat 614.  
 Kobaltohydroxyd 612.  
 Kobaltonitrat 612.  
 Kobaltosilikat 614.  
 Kobaltosulfat 613.  
 Kohle, fossile 382, Bild. 383, organische 382, 386, 388, technische Bedeutung 389, als Sprengstoff 392.  
 Kohlefilter 387.  
 Kohlendioxyd, Vork. 392, Bild. 393, Darst., Eig., flüssiges 394, festes 396, Verh. 397, physiol. Wirkung, Anwendung 399, Erk., Bestimmung 401, Absorptionsapparate für CO<sub>2</sub> 402, Historisches 402, Exp. mit flüss. u. festem 448, mit CO<sub>2</sub>-Gas 450.  
 Kohlenoxychlorid vgl. Phosgen.  
 Kohlenoxyd, Konst., Vork., Darst., Eig. 403, physiol. Verhalten 404, Verwendung 405, Heizwert 437 (Tabellen).  
 Kohlen-oxydeisen 604.  
 — -oxydkalium 405, 481.  
 — -oxydnickel 404, 610.  
 Kohlenoxysulfid 443, Darst. 459.  
 Kohlensäure 398; Anhydrid vgl. Kohlendioxyd; Salze vgl. die betr. Carbonate.  
 Kohlenstaubfeuerung 432.  
 Kohlenstoff, Konst., Vork. 382, gebunde-

ner 382, Reindarstellung 383 u. 387, allotrope Modif., gemeinsame Eig. aller Modif. 383, thermochemische Konst., specif. Wärme 390, Historisches, Statistisches 391, Verbb. mit H 406, Heizwert 348 (Tabellen), Verbb. mit N 438, Verbb. mit S 441, Verbb. mit den Halogenen 444, Exp. 448, Darst. aus CO<sub>2</sub> 453.  
 Kohlenstoff-disulfid vergl. Schwefelkohlenstoff.  
 — -gruppe 78.  
 — -metalle vgl. die betr. Metallcarbide.  
 — -tetrachlorid vgl. Tetrachlorkohlenstoff.  
 — -natrium vgl. Natriumcarbid.  
 Kohlenwasserstoffe 406.  
 — ungesättigte 411.  
 — physiol. Wirkungen 418.  
 Kohlenwasserstoffgas, schweres vgl. Äthylen.  
 Koks 387, 388, 391.  
 Kolloidales Gold vgl. unter Gold.  
 Kolloidales Silber vgl. unter Silber.  
 Kolumbit 585.  
 Kolumbium vgl. Niob.  
 Kompressionsmaschinen 400.  
 Königsgelb vgl. Bleichromat.  
 Königswasser 292.  
 Konstanten, kritische 25 (Tabelle).  
 Konstitution 154.  
 Konstitutionsformel 154.  
 Kontaktwirkung 110.  
 Kontaktwirkungen 691.  
 Kontrastphotometer vgl. Photometer von Lummer-Brodhun.  
 Koprolith 325.  
 Korallen 535.  
 Korpuskeln vgl. Ionen, negative.  
 Korund 562, 564.  
 Kreide 535.  
 Кремневая Кислота vgl. Siliciumdioxyd.  
 Кремний vgl. Silicium.  
 Krith 9.  
 Kritische Dichte vgl. Dichte, kritische.  
 Kritischer Druck vgl. Druck, kritischer.  
 Kritische Temperatur vgl. Temperatur, kritische.  
 Kryolith 319, 470, 565, 569.  
 Krypton 220, Spektrum 212 u. Tafel II vgl. auch 758 (Berichtigungen).  
 Krystallglas vgl. unter Glas.  
 Krystalloide 464.  
 Kubikcentimeter 5.  
 Kubikdecimeter 5.  
 Kubikmeter 5.  
 Kubikmillimeter 5.  
 Kühlmaschinen, Theorie 400.  
 Kunstmarmor vgl. Hartmarmor.  
 Kupfer, Konst., Vork. 666, Gewinnung, Reindarstellung 667, Eig., Verh. 668, physiol. Wirkung, Statistisches,

Leitfähigkeit für Elektrizität und Wärme 669, Legierungen 670, Verbb. mit O 671, mit O und H, mit N, S 672, mit Cl 674, mit J, P 675, mit As, O, Si 676, Verwendung der Verbb., Erk., Best. 678.  
 Kupfer-amalgam 670.  
 — -arsenat 675.  
 — -arsenit 676.  
 — -chlorid vgl. Cuprichlorid.  
 — -chlorür vgl. Cuprochlorid.  
 — -cyanür vgl. Cuprocyanid.  
 — -glanz 666, 672.  
 — -hammerschlag 668.  
 — -hydroxyd vgl. Cuprihydroxyd.  
 — -hydroxydul vgl. Cuprohydroxyd.  
 — -indig 673.  
 — -jodür vgl. Cuprojodid.  
 — -karbonat vgl. Cuprikarbonat.  
 — -kies 666, 673.  
 — -lasur 676.  
 — -legierungen vgl. unter Kupfer.  
 — -nickel 610.  
 — -nitrat vgl. Cuprinitrat.  
 — -nitritammoniak 672.  
 — -oxychlorid 675.  
 — -oxyd 671.  
 — -oxydammoniak 674.  
 — -oxydul 671.  
 — -phosphat 675.  
 — -phosphid vgl. Phosphorkupfer.  
 — -schwärze 671.  
 — -silicid 676.  
 — -smargd vgl. Dioptas.  
 — -stecherfirnis 324.  
 — -sulfat 673, specif. Gewicht von Lösungen 673 (Tabelle).  
 — -sulfatammoniak 674, basisches, Eig. 674.  
 — -sulfid vgl. Cuprisulfid.  
 — -sulfür vgl. Cuprosulfid.  
 — -vitriol vgl. Kupfersulfat.  
 — -zinnlegierungen vgl. Bronzen.

## L.

Labrador 587.  
 Lachgas vgl. Stickoxydul.  
 Lackmus 160, 163.  
 Lac sulfuris praecipitatum vgl. Schwefelmilch.  
 Ladung, elektrische 166.  
 Lagoni 379.  
 Lampe von Mitcherlich vgl. Mitcherlich'sche Lampe.  
 Lana philosophica vgl. Zinkoxyd.  
 Landwirtschaftliche Chemie 46, vergl. auch bei Stickstoff, Phosphorsäure, Thomasschlacke, Kalium, Kainit, Natriumnitrat.  
 Langbeinit 543.

Längenmaße 3, ausländische 5, für den Weltenraum 8.  
 Lanthan 579, Verbindungen, Historisches 579.  
 Lapis causticus vgl. Kaliumhydroxyd.  
 — infernalis vgl. Silbernitrat.  
 — solis 538, vgl. auch Schwefelbaryum, selbstleuchtendes.  
 — specularis 528.  
 Lasurstein vgl. Ultramarin.  
 Latente Wärme vgl. Wärme, latente.  
 Lead vgl. Blei.  
 Lebendige Kraft der Gasmoleküle vgl. Gasmoleküle, lebendige Kraft.  
 Lebensluft vgl. Sauerstoff.  
 Leberkies 599.  
 Leblanc-Sodaprozess 490, 515.  
 Legirung, eutektische 653.  
 Legierungen 503, leicht schmelzbare 645, 653 (Rose's Metall), 654 (Wood's Metall) vgl. Metalllegierungen.  
 Leguminosen 148.  
 Leichtmetalle 475.  
 Leiter, feuchte 134.  
 Leiter vgl. Elektrizitätsleiter.  
 Leitfähigkeit, elektrische 134, 711, 712 (Tabellen), 713, Anwendung zur quantitativen Analyse 716.  
 Leitfähigkeit, Wärme- einiger Metalle 669.  
 Leitungswiderstand vgl. Widerstand.  
 Lepidolith 493, 516, 576.  
 Letternmetall 368, 645.  
 Leuchten, Theorie 419.  
 Leuchtfarben vgl. radioaktive Substanzen.  
 Leuchtgas vgl. Steinkohlenleuchtgas.  
 Leuchtstein, Bologneser vgl. Lapis solis.  
 Leucit 463, 493.  
 Libethenit 675.  
 Lichtgeschwindigkeit 8 und Beilage II.  
 Lichtmessung vgl. Photometrie.  
 Lichtquellen, Vergleich der gebräuchlichsten 426 u. Tabelle.  
 Lievrit 607.  
 Limiten 7.  
 Linde's Princip zur Verflüssigung vollkommener Gase 83.  
 Linsen, achromatische 537.  
 Liquor ferri sesquiodati 603.  
 Liquor Kali caustici vgl. Kalilauge.  
 Liquor Natri caustici vgl. Natronlauge.  
 Liquor sticum vgl. Wasserglas.  
 Lithargyrum vgl. Bleiglätte.  
 Liter 5, 7, 10.  
 Lithium, Konst., Vork., Darst. 516, Eig. 517, Verbb. 517, Anwendung 518, Historisches 519.  
 Lithium-fluorid 518.  
 — -hydroxyd 517.  
 — -hydrür 517.

Lithium-karbonat 518.  
 — -nitrat 517.  
 — -nitrid 517.  
 — -oxyd 517.  
 — -phosphat 518.  
 — -subchlorid 518.  
 Lithopone 523, 548.  
 Logarithmen, Antilogarithmen 2 und Beilage I, natürliche 3, Tafel vgl. Rechentafel.  
 Lösung 162, gesättigte 132, übersättigte 132.  
 Lösungen, elektrochemische Theorie der 715, anormales Verhalten bezügl. des osmotischen Drucks u. s. w. 715.  
 Lösungsdruck 714.  
 Lot 645.  
 Löten von Metallen 513.  
 Lötrohr 430 u. Fig. 197 u. 198.  
 Lucium 50.  
 Luft, atmosphärische, Konst. 220, Zus. 221, Eig., Zerlegung in O u. N 222, Analyse 224, Exp. 225, Verh. gegen Mg in der Hitze 215, flüssige 222, 225 (Fig. 89 u. 90), Exp. 227.  
 — brennbare vgl. Wasserstoff.  
 — dephlogistisirte vgl. Sauerstoff.  
 — fixe vgl. Kohlendioxyd.  
 — mephitische vgl. Stickstoff.  
 Luft-ballon 113.  
 — -gas 435, Heizwert 437 (Tabellen).  
 — -säure ist Kohlendioxyd oder auch Salpetersäure.  
 — -thermometer 223; vergl. auch bei Thermometer.  
 — -wechsel, hygienische Bedeutung 223.  
 Lugol's Jodauflösung.  
 Luna vgl. Silber.  
 Lustgas vgl. Stickoxydul.

## M.

Magisterium Bismuti vgl. Wismutnitrat, basisches.  
 Magnalium 541, 563, 661.  
 Magnesia alba 545; usta vgl. Magnesiumoxyd.  
 Magnesialicht 124.  
 Magnet 540, 545.  
 Magnesitpat 545.  
 Magnesium, Konst., Vork., Darst., Eig. 540, Verwendung 541, als Reduktionsmittel 541, Preis, Historisches, Verbb. mit O u. H 541, mit N, S 542, mit Cl 544, mit Br, J, P, O 545, mit Si 546.  
 Magnesiumband 541.  
 — -carbid 545.  
 — -chlorid vgl. Chlormagnesium.  
 — -doppelsilikate 546.

**Magnesium-gruppe** 476, 540, Allgemeines 540, 558, Erkennung und Bestimmung von Mg, Zn, Cd, Hg, Be 559  
 — -hydrosulfid 542.  
 — -hydroxyd 542.  
 — -karbonat 545, -dikarbonat 545.  
 — -nitrat 542.  
 — -nitrid vgl. Stickstoffmagnesium.  
 — -oxyd 541.  
 — -phosphate 545.  
 — -pulver 541.  
 — -pyrophosphat 337.  
 — -silikate 546.  
 — -suboxyd 541.  
 — -sulfat 542.  
 — -sulfhydrat vgl. Magnesiumhydro-sulfid.  
 — -sulfid 542.  
 — -superoxyd 542.  
 — -verbb., Production 480, 481, Tabellen.  
 — -wasserstoff 542.  
**Magneteisenstein** 595.  
**Magnetische Metalle** vgl. unter Metalle.  
**Magnetkies** 599.  
**Marnit** vgl. Magnesium.  
**Malachit** 666, 676.  
**Malakkazinn** 637.  
**Mandipit** 649.  
**Mangan, Konst** 614, Vork., Darst., Eig., Verhalten, Legirungen 615, Historisches, Verbb. 616 bis 622; Erk., Scheidung Best. 636.  
**Mangan-alaune** 621.  
 — -amalgam 615.  
 — -blende 621.  
 — -bronzen 616, 670.  
 — -carbid 622.  
 — -chlorid vgl. Manganichlorid.  
 — -chlorür vgl. Manganochlorid.  
 — -dioxyd 616.  
 — -disulfid 621.  
 — -eisenlegirungen 615.  
 — -glanz 621.  
 — -heptoxyd 617.  
 — -hydroxyd vgl. Manganihydroxyd.  
 — -hydroxydul vgl. Manganohydroxyd.  
 — -kiesel 622.  
 — -kupfer 670.  
 — -oxyd 616.  
 — -oxydul 616.  
 — -oxyduloxyd 616.  
 — -säure 620.  
 — -säureanhydrid vgl. Mangantrioxyd.  
 — -schaum 619.  
 — -sesquioxyd vgl. Manganoxyd.  
 — -silicid 622.  
 — -spat 615, 622.  
 — -sulfid 621.  
 — -superoxyd, Regenerirung 275.  
 — -superoxyd vgl. Mangandioxyd.

**Mangan-tetroxyd** 618.  
 — -trichlorid vgl. Manganichlorid.  
 — -trioxyd 617.  
 — -vitriol vgl. Manganosulfat.  
**Manganèse** vgl. Mangan.  
**МАНГАНЕЦЪ** vgl. Mangan.  
**Mangani-chlorid** 622.  
 — -hydroxyd 618.  
 — -phosphat 622.  
 — -sulfat 621.  
**Manganit** 615, 619.  
**Manganite** 620.  
**Mangano-chlorid, wasserfreies, wasserhaltiges** 622.  
 — -hydroxyd 618.  
 — -karbonat 622.  
 — -nitrat 621.  
 — -silikat 622.  
 — -sulfat 621.  
**Mannheimer Gold** vgl. Gold, Mannheimer.  
**Mantisse** 3.  
**Maremma di Toscana** 378.  
**Marienglas** 528.  
**Mariotte'sche Flasche** 138.  
**Marmor** 526, 535, gebrannter vgl. Kalk, gebrannter.  
**Marsh'scher Apparat** 375.  
**Mafsanalyse** 310, 601.  
**Masse** 9.  
**Masseneinheit** 9.  
**Massicot** 646.  
**Mafs-system, metrisches** 3, 8.  
**Masut** 432.  
**Materie, Erhaltung der** 49.  
 — Konstitution 57.  
 — Transport von 713.  
**Mathematik** 1, 42.  
**Mechanische Wärmetheorie** vgl. Wärmetheorie, mechanische.  
**Medaillenbronze** 639.  
**Meer, Zusammensetzung** 52 (Tabelle).  
**Meerschäum** 546.  
**Mellithsäure** 386.  
**Mennige** 648.  
**Mephitische Luft** vgl. Stickstoff.  
**Mercure** vgl. Quecksilber.  
**Mercuri-chlorid** vgl. Quecksilberchlorid.  
 — -nitrat 554.  
 — -isonitrit 553.  
 — -sulfat 554.  
 — -sulfid vgl. Schwefelquecksilber.  
**Mercurius praecipitatus per se** vgl. Quecksilberoxyd.  
**Mercurius praecipitatus ruber** vgl. Quecksilberoxyd.  
**Mercurio-chlorid** vgl. Quecksilberchlorür.  
 — -nitrat 554.  
 — sulfat 554.  
**Mercury** vgl. Quecksilber.  
**Mergel** 570.

- Messing 670.  
 Meta-Verbindungen vergl. die betr. m-Verbindungen.  
 Metallbromide, -chloride, -fluoride, -jodige vergl. Brom-, Chlor-, Fluor-, Jod-metalle.  
 Metalle 76, Beschreibung 475 f., magnetische 588, 608, 611, elektrolitische Gewinnung 657, 667, Dichtung von — an Glas vgl. unter Glas, Anwendung zur Temperaturmessung vgl. Thermometer, Leitfähigkeit für Wärme 711, 712 (Tabelle), für Elektrizität 711, 712 (Tabelle).  
 Metalllegierungen, Anwendung zur Temperaturmessung vgl. Thermometer, elektrischer Leitungswiderstand (Zunahme beim Erwärmen) 712 (Tabelle).  
 Metalloide 76, Einteilung 77.  
 Metallum problematicum vgl. Tellur.  
 Metargon 220.  
 Metaverbindungen vgl. das Präfix m- bei den betr. Verbb.  
 Meteoreisen 587, 607.  
 Meteorsteine 587.  
 Meter 3.  
 Methan, Konst., Vork. 407, Bild., Darst., Reinigung, Eig. 408, Verwendung 409, Heizwert 348 (Tabelle).  
 Methan, Substitutionsprodd. 445 (Tabelle).  
 Methanreihe 409.  
 Methen- 407.  
 Methin- 407.  
 Methyl- 407.  
 Methylen- vgl. Methen-.  
 — -blaureaktion 264.  
 — -bromid 445.  
 — -chlorid 445.  
 — -fluorid 445.  
 — -jodid 445.  
 Methylwasserstoff vgl. Methan.  
 Metrisches Gewichtssystem vgl. Gewichtssystem, metrisches.  
 Metrisches Maßsystem vgl. Maßsystem, metrisches.  
 Mikron 4.  
 Milchglas 640.  
 Milchglasplattenphotometer vgl. Photometer von L. Weber.  
 Milligramm 7.  
 Millimeter 4.  
 Mimetesit 650.  
 Mineralgrün 676.  
 Mineralisches Alkali vgl. Soda.  
 Mineralisches Chamäleon vgl. Chamäleon, mineralisches.  
 Mineralgrün 676.  
 Mineral-kermes 372.  
 — -quellen 461.  
 Mineral-spiritus 411.  
 — -wasser 133.  
 Minesit 487.  
 Mischungsgewicht vgl. bei Gewicht.  
 Mispickel vgl. Arsenkies.  
 Mitcherlich'sche Lampe 96, 452.  
 Mitisguß 670.  
 Mittel, arithmetisches 1.  
 Mtaß vgl. Kupfer.  
 Modifikation, allotrope 236.  
 Mofetten 392.  
 Mohr'sche Wage 14.  
 Mohr-Westphal'sche Wage 15 (Fig. 3), 16.  
 Mol vgl. Grammmolekül.  
 Molekül 58.  
 Moleküle (absolutes Gewicht u. Durchmesser vgl. Gasmoleküle).  
 Molekulares Silber vgl. unter Silber.  
 Molekulargeschwindigkeit von Gasen 36, 108.  
 Molekulargewicht, Berechnung aus dem osmotischen Druck, Methoden zur Bestimmung 37, 42, 64, durch Siedepunktserhöhung oder Gefrierpunkterniedrigung von Lösungen 38, 68, aus der specif. Wärme 39, 40, 65, durch Messung der Ausströmungsgeschwindigkeit 34, 64, 108, der Dampfdichte 64, 66.  
 Molekulartheorie 7.  
 Molécule intégrante, élémentaire, constituante 58.  
 Молибденъ vgl. Molybdän.  
 Molybdän, Konst., Vork., Darst., Eig., Historisches, Verbb. mit O 630, mit O und H, mit P, S, Halogenen 631, mit C 632, Erk., Scheidung, Best. 636.  
 Molybdän-carbid 632.  
 — -chlorid 632.  
 — -chlorür 632.  
 — -dioxyd vgl. Molybdänoxyd.  
 — -disulfid vgl. Molybdänsulfid.  
 — -glanz 630.  
 — -molybdat 630.  
 — -oxychloride 632.  
 — -oxyd 630.  
 — -oxydul 630.  
 — -pentachlorid 632.  
 — -säure 632, normale, lösliche, Polysäuren 631; Anhydrid vgl. Molybdäntrioxd; Salze vgl. Molybdate und bei den betr. Metallen.  
 Molybdän-sesquioxyd vgl. Molybdänoxydul.  
 — -sulfid 631.  
 — -tetrasulfid 631, Sulfosalze 631.  
 — -trichlorid vgl. Molybdänchlorid.  
 — -trioxyd 630.  
 — -trisulfid 631.  
 Molybdate 630.

Molybdenum vgl. Molybdän.  
 Monazit 209.  
 Mono-ammoniumorthophosphat 500.  
 — -calciumphosphat 532.  
 — -chlorjod 316.  
 — -natriumphosphat 336.  
 — -tropismus 237.  
 Mörtel 572, Luft-, Wasser- 572.  
 Mosandrium 51.  
 Moussirende Getränke vgl. Getränke, moussirende.  
 Multiple Proportionen vgl. Proportionen, multiple.  
 Muntzmetall 670.  
 Münzen 608, 670, 684.  
 Münzenbronze 670.  
 Muriatic acid vgl. Chlorwasserstoff.  
 Muriumoxyd vgl. Chlor.  
 Muschelkalk 526.  
 Мышьякъ vgl. Arsen.  
 Мышьяковая Кислота vgl. Arsensäure.  
 Мышьяковистая Кислота vgl. Arsenhexoxyd.  
 Musivgold 641, Verwendung 643.  
 Myargyrit 372.

## N.

Nadeleisenerz 597.  
 Nahrungsmittelchemie vgl. unter Chemie.  
 Naphtha vgl. Erdöl.  
 Naphthene 411.  
 Натріє vgl. Natrium.  
 Natrium, Konst., Vork., Bild., Darst. 502, Legierungen, Versand, Verwendung 503, Amalgam 503, Verbb. mit O und H 504, Verbb. mit anderen Metalloiden 506 bis 516.  
 Natrium hydricum vgl. Natriumhydroxyd.  
 Natrium phosphoricum vgl. Natriumphosphat  
 Natrium sulfuricum siccum vgl. Natriumsulfat, wasserfreies.  
 Natrium-alaun 568.  
 — -amalgam vgl. unter Natrium.  
 — -amid 506.  
 — -ammoniumphosphat 511.  
 — -carbid 513.  
 — -chromat 626.  
 — -dichromat 626, specif. Gewicht der Lösungen 627 (Tabelle).  
 — -dikarbonat 514.  
 — -disulfat 509.  
 — -disulfit 241.  
 — -formiat 405.  
 — -hydroxyd 504, spec. Gew. 505, Technisches 505.  
 — -hyposulfit vgl. Natriumthiosulfat.  
 — -hydrür 504.  
 — -hypochlorit 286, 488, 511.

Natriumkarbonat 513, spec. Gew. von Lösungen 514 (Tabelle), Verwendung 516.  
 Natrium-licht, Wellenlänge 8.  
 — -monosulfid 507.  
 — -nitrat 507.  
 — -nitrit 507.  
 — -oxyd 504, Hydrate 506.  
 — -phosphat, -m, -pyro, tertiäres 511.  
 — -platinichlorid 696.  
 — -pyroantimoniat 512.  
 — -salze, Reagens auf- 489.  
 — -sesquikarbonat 514.  
 — -silikat 516.  
 — -stannat 640.  
 — -subchlorid 511.  
 — -subchlorür vgl. Natriumsubchlorid.  
 — -sulfantimoniat 372, 512.  
 — -sulfat 508, wasserfreies 508.  
 — -pyrosulfat 509.  
 — -sulfhydrat 507.  
 — -sulfit 507, -disulfit, primäres Sulfit 507.  
 — -sulfostannat 641.  
 — -superoxyd vgl. Natriumoxyd.  
 — -tetraborat 512.  
 — -thiosulfat 240, 253, 509.  
 — -uranat 636.  
 — -verbb., Produktion 480, 481 (Tabellen).  
 — -wolframat, normales 633.  
 Natron-hydrat vgl. Natriumhydroxyd.  
 — -lauge 505, spec. Gew. 505 (Tabelle), vgl. auch Natriumhydroxyd.  
 — -salpeter 305.  
 — -wasserglas 516.  
 Natürliches System der Grundstoffe vgl. unter System.  
 Naturwissenschaftliche Beobachtungen, beschränkte Genauigkeit 1, Mittelwerte 1.  
 Nauheimer Salzsole 496, 575.  
 Nebelbilder 124.  
 Nematolith 542  
 Neodym 381, Verbb., Historisches 381.  
 Neon 214, Spektrum 211, 214 u. Tafel II; vgl. auch 758 (Berichtigungen).  
 Nernstlicht 426.  
 Nessler's Reagens 199.  
 Neter 519.  
 Neusilber 670.  
 Nichtmetalle vgl. Metalloide.  
 Nickel, Konst., Vork., Darst. 607, Eig., physiolog. Wirkung, Atomgewicht, Legierungen, Historisches, Statistisches 608, Preis, Verbb. 609, Erk., Scheidung, Best. 636.  
 — -antimonlanz 609, 610.  
 — -arsenat 610.  
 — -borid 610.  
 — -chlorid vgl. Chlornickel.  
 — -disulfid 609.



Nickel-eisen 587.  
 — -glanz 609.  
 — -hydroxyd 609.  
 — -hydroxydul 609.  
 — -karbonat 610.  
 — -nitrat 609.  
 — -ocker 610.  
 — -oxyd 609.  
 — -oxydul 609.  
 — -sesquioxyd vgl. Nickeloxyd.  
 — -silicid 610.  
 — -sulfat 609.  
 — -sulfür 609.  
 — -tetrakarbonyl vergl. Kohlenoxyd-nickel.  
 — -vitriol vgl. Nickelsulfat.  
 Nigromantie 47, Anm.  
 Niob, Vork., Darst., Verbb. 585, Historisches 586.  
 Nitragin 149.  
 Nitrate 167, Darst., Eig. 168.  
 Nitric acid. vgl. Salpetersäure.  
 Nitride 146.  
 Nitrilsulfonsäure 266.  
 Nitriren 145, 168.  
 Nitro-genium vgl. Stickstoff.  
 — -kupfer 672.  
 — -prussidnatrium 607.  
 — -prussidwasserstoffsäure 607.  
 — -verbindungen 145, 168.  
 Nitrosylbromid 304.  
 — -chlorid 292.  
 — -schwefelsäure 248, 258.  
 Nitrosulfonsäure 248, 258.  
 Nitrous acid. vgl. salpetrige Säure.  
 Nitroxylchlorid vgl. Nitrylchlorid.  
 Nitroylchlorid vgl. Nitrylchlorid.  
 Nitrum 519.  
 Nitrum flammans vgl. Ammoniumnitrat.  
 Nitrylbromid 304.  
 — -chlorid 171, 292.  
 Nonius 4.  
 Normal-druck vgl. unter Druck.  
 — -lampe vgl. Normallicht.  
 — -licht von Hefner-Altenack, von Erdmann 425.  
 — -temperatur vgl. unter Temperatur.  
 Nullpunkt, absoluter 32.  
 Numerus 2.  
 Nutschenfilter 229.

## O.

Oberflächenspannung 20.  
 Ockergelb vgl. Greenockit.  
 Ofen 426, Gas- 429 u. Fig. 195, Verbrennungs- 429, Volhard's Röhren- 430 u. Fig. 196, Rösler's Gas- 431, 531, 544, Perrot's Ofen 432 und Fig. 199, Deville's Ofen 432, elektrischer 433 u. Fig. 200; Regenerativ- 593.

Ohm als Widerstandseinheit vgl. Einheit, elektrische Widerstands-.  
 Okenit 536.  
 Ölbildendes Gas 410, vgl. auch Äthylen.  
 Oleum vgl. rauchende Schwefelsäure.  
 — Martis 602.  
 — tartari vgl. Kaliumkarbonat.  
 Ölgas 433.  
 — -teer 432.  
 Olivenit 675.  
 Olivin 463, 546.  
 Oloro vgl. Zinn.  
 Opal 460, 463.  
 Or vgl. Gold.  
 Organische Chemie vgl. bei Chemie.  
 Orthit 381.  
 Ortho-borsäure vgl. Borsäure.  
 — -kieselsäure 463.  
 — -phosphorsäure vgl. Phosphorsäure.  
 — -Verbindungen vgl. die betr. o-Verbindungen.  
 Orthoklas 570.  
 Osmiridium 696, 701, 702.  
 Osmium, Konst., Vork., Gewinnung 701, Eig., Verbb., physiolog. Wirkung, Anwendung 702, Erk., Best. 705.  
 Osmium-säure 702.  
 — -säureanhydrid vgl. Osmiumtetroxyd.  
 — -tetroxyd 702.  
 Osmose 464.  
 Osmotischer Druck vgl. Druck, osmotischer.  
 Ostwald'sche Kalorie vgl. Kalorie.  
 Osteolith 532.  
 Oximidossulfonsaures Kalium vergl. Kaliumoximidossulfonat.  
 Oxyammoniak vgl. Hydroxylamin.  
 Oxychloride 292.  
 Oxyd, Oxydul 84.  
 Oxydation 84.  
 Oxydationsmittel 273, 625, 629.  
 Oxydationsstufen 84.  
 Oxydimetrie 310, 601.  
 Oxygène vgl. Sauerstoff.  
 Oxygenium vgl. Sauerstoff.  
 Oxyulfonsäuren des Stickstoffs 266.  
 Ozon, Konst., Vork., Bild. 98, Darst. 99, 101 ff., Eig. 99, -Wasser, Oxydationswirkung, Erkennung 100, Konstitution, Exp. 101.  
 — -apparate 101.  
 Ozonisationsröhre v. Siemens 99, 101, 102, Fig. 28.  
 Ozonwasser vgl. unter Ozon.

## P.

Packfong 608, 670.  
 Palladium, Konst., Gewinnung, Eig. 699, Verwendung, Verbb. 700, Legierung 701, Erk., Best. 705.  
 Palladium-asbest 408.

- Palladium-chlorid 701.  
 — -chlorür 701.  
 — -hydrür 111, 700.  
 — -jodür 701.  
 — -oxyde 700.  
 — -wasserstoff vgl. Palladiumhydrür.  
 — -zink 701.  
 Palladamine 701.  
 Palladosamine 701.  
 Paraffine 409.  
 Paraffinum liquidum 493.  
 Paraphosphorsäure vgl. Pyrophosphorsäure.  
 Parfümchemie vgl. unter Chemie.  
 Parkesprozeß 436, 644.  
 Passivität von Metallen 167, 562, 589.  
 Pâte tendre vgl. Porzellan, Weich-.  
 Pattinsonprozeß 644.  
 Pechblende vgl. Uranin.  
 Pentathionsäure 240, 253.  
 Perchlormethan vgl. Tetrachlorkohlenstoff.  
 Perchlorate, Erk., Best. 291.  
 Лерекисъ Водорода vergl. Wasserstoff-superoxyd.  
 Periklas 541.  
 Periodisches Gesetz der Grundstoffe vgl. System der Grundstoffe.  
 Perlen 535.  
 Permanentes Gas vgl. Gas, vollkommenes.  
 Permanentweiß vgl. Baryumsulfat.  
 Perowskit 380.  
 Peroxyd 84.  
 Peroxydated hydrogen vgl. Wasserstoff-superoxyd.  
 Pergamentpapier 463.  
 Persulfate 254.  
 Petalit 516, 519, 570.  
 Petroleumofen vgl. bei Ofen.  
 Pewter vgl. Zinn.  
 Pflanzenkohle 387.  
 Pfund 8.  
 Pharmakolith 533.  
 Pharmakosiderit 604.  
 Pharmazeutische Chemie vergl. bei Chemie.  
 Phenakit 463, 558.  
 Phenol 168, 170.  
 Philosophisches Salz vgl. Schwefeltrioxyd.  
 Phlogistisirte Luft vgl. Stickstoff.  
 Phlogiston vgl. Wasserstoff.  
 Phlogistontheorie 44.  
 Phosgen 446, Darst. 446 u. Fig. 204, Eig. 447.  
 Phospham 342.  
 Phosphamide 342.  
 Phosphaminsäuren 342.  
 Phosphate 336.  
 Phosphatgläser vgl. Glas, Bildung.  
 Phosphoniumhalogenverbindungen 347.  
 Phosphonium-hydroxyd 342, 501.  
 — -jodid vgl. Jodphosphonium.  
 Phosphor, Konst., Vork. 324, Darst., Eig. des weißen 325, 348, Verh. 326, Erk., physiol. Wirkung, allotrope Modif., roter 327, Eig. des roten 328, 348, Reinigung 349, schwarzer oder metallischer; Aufbewahrung, Versand, Prüfung, Nachweis bei Vergiftungen 350, Verwendung 328, Statistisches, Historisches 329, Verbb. mit O u. OH 330, mit Cl u. H. 331, mit H 339, mit N, S, Cl, Br, J 342, mit Br, J, F 347, Exp. 348.  
 — arsenfreier 758 (Zusätze).  
 — weißer vgl. Phosphor.  
 — roter vgl. Phosphor.  
 — schwarzer vgl. Phosphor.  
 — metallischer vgl. Phosphor.  
 Phosphor-aluminium 569.  
 — -bronze 670.  
 — -calcium 531.  
 — -chlorür, Konst., Darst., Eig. 343, 354, Verwendung 344.  
 — -chlorid 343, Bild., Darst., Eig. 344, Volumverhältnisse 344, Verhalten, Verwendung, Prüfung, Aufbewahrung 345, Fabrikation 355.  
 — -eisen 603.  
 — -fluorid 347.  
 — -fluorür 347.  
 — -glas vgl. Metaphosphorsäure.  
 — -gruppe 78.  
 — -hexoxyd 330, 332, Darst. 352.  
 — -jodid 347.  
 — -jodür 347.  
 — -kalium 489.  
 — -kobalt 614.  
 — -kupfer 675.  
 — -molybdänsäure 631.  
 — -molybdäusaures Ammonium 337, 631.  
 — -natrium 511.  
 — -nickel 610.  
 — -oxychlorid, Konst. 345, Bild., Darst., Eig., Verh. 346.  
 — oxyfluorid 347.  
 — -pentabromid 347.  
 — -pentoxyd 326, Darst. 332, 350, Eig. 332, als Trockenmittel, Prüfung 333.  
 — -pentasulfid 343.  
 — -salz vgl. Natriumammoniumphosphat.  
 — -wolframsäure 633.  
 Фосфоръ vgl. Phosphor.  
 Phosphore vgl. Phosphor.  
 Phosphoric acid vgl. Phosphorsäure.  
 Phosphorige Säure, Bild. 337, Eig. 338, Darst. 344, 352.  
 Phosphorigsäureanhydrid vgl. Phosphorhexoxyd.  
 Phosphorit 324, 532.

- Фосфорная кислота vgl. Phosphorsäure.  
 Phosphorocalcit 675.  
 Phosphorous acid vergl. phosphorige Säure.  
 Phosphorsäure, n- 330, Konst., Vork., Darst. 333, 351, Eig. 334, Erk., Best., Verwendung, Prüfung 337, Exp. 351, Nachweis 631, m- 330, 335, Salze 336, Nachweis 337; Anhydrid vgl. Phosphorpentoxyd.  
 Phosphor-säure, glasige vgl. m-Phosphorsäure.  
 — -saure Salze vgl. die betr. Phosphate.  
 — -suboxyd 330, 332.  
 — -sulfochlorid 346.  
 — -tetroxyd 332.  
 — -tribromid 347.  
 — -trisulfid 342, Darst., Eig. 343.  
 Phosphorus vgl. Phosphor.  
 Phosphorwasserstoff, fester 339, flüssiger, Bild. 339, Darst., Eig. 340, gasförmiger, Vork., Darst. 340, Eig. 341, selbstentzündlicher 341, 353, nicht selbstentzündlicher 341, 354.  
 Phosphorzündhölzchen 329.  
 Photographie 509, 541, 685, 692, 694.  
 Photometer 422, von Bunsen, von Rumford 423, von Lummer-Brodhun 424, von L. Weber 425.  
 Physik, Gebiet der 42.  
 Physikalische Chemie vgl. unter Chemie.  
 Physiologische Chemie vergl. unter Chemie.  
 Pikrinsäure 168, 170.  
 Pinksalz, Anwendung 643.  
 Pinnoit 375.  
 Plagionit 372.  
 Plakodin 610.  
 Plata verde 664.  
 Platin, Konst., Vork., Gewinnung 687, Reindarstellung 688, Eigensch. 689, -schwamm, -mohr 690, Historisches 691, Anwendungen, Statistisches, Preis 692, Legierungen, Verbb. 693 bis 696, Erk., Best. 705.  
 Platin-basen 693.  
 — -chlorid 518, 695.  
 — -chlorür, Darst., Verbb. mit Kohlenoxyd 694.  
 — -chlorwasserstoffsäure vgl. Platini-chlorwasserstoffsäure.  
 — -cyanwasserstoffsäure vgl. Platino-cyanwasserstoffsäure.  
 — -cyanür 696.  
 — -erz 687, 696, 699.  
 — -erzmetalle 687.  
 — -hydroxyd 693.  
 — -hydroxydul 693.  
 — -iridium 696.  
 — -legierungen 693.  
 Platin-mohr, Eig., Darst. 690.  
 — -oxyd 693.  
 — -oxydul 693.  
 — -salmiak vergl. Ammoniumplatini-chlorid.  
 — -schwamm 110, 123, 204, Darst. 258, Eig. 690, Verwendung 123, 246, 692.  
 — -sulfid 694.  
 — -sulfür 694.  
 — -wasserstoff 693.  
 ПЛАТИНА vgl. Platin.  
 Platincyano-baryum, -kalium, -magnesium 696.  
 Platine vgl. Platin.  
 Platiniak 694.  
 Platinichlorwasserstoffsäure 695.  
 Platinochlorwasserstoffsäure 694.  
 Platinocyanwasserstoffsäure 696.  
 Platinum vgl. Platin.  
 Platosamin vgl. Platiniak.  
 Pleonast 566.  
 Plomb vgl. Blei.  
 Plückerröhre 421, 563.  
 Plumbago vgl. Graphit.  
 Plumbichlorwasserstoffsäure vgl. Blei-tetrachloridchlorwasserstoffsäure.  
 Plumbite 647.  
 Plumbocalcit 647.  
 Plumbochlorid vgl. Bleichlorid.  
 Plumbochlorwasserstoffsäure vgl. Blei-chloridchlorwasserstoffsäure.  
 Plumbum vgl. Blei.  
 — candidum vgl. Zinn, Historisches.  
 — cinereum vgl. Wismut.  
 — nigrum vgl. Blei.  
 Plutonium vgl. Baryum.  
 Pneumatische Wanne 88.  
 Polirgold 685.  
 Pollux 496.  
 Polonium 50.  
 Polybasit 372, 657.  
 Polykieselsäuren 464.  
 Polykras 578.  
 Polymerisation 41, 155, 172.  
 Polymorphie 236.  
 Poly-phosphorige Säure 338.  
 — -säuren 379, 464.  
 Porphyr 570.  
 Portlandcement vgl. Thonerdeindustrie.  
 Porzellan 571, Hart- u. Weich- 572.  
 Porzellanerde 570.  
 Porzellan-malerei 611, 614, 623.  
 — -versilberung 692.  
 — -vergoldung 699.  
 Potassium vgl. Kalium.  
 Potenzen 2.  
 Pottasche, rohe, gereinigte, calcinierte 490, vgl. auch Kaliumkarbonat.  
 Präparate, mikroskopische, Darstellung 624.  
 Präparatsalze vgl. Natriumstannat.

Praseodym 381, Verbb., Historisches 381.  
 Präcipitat, weißer, unschmelzbarer 556.  
 Probirstein 687.  
 Proportionen, multiple 55, 59.  
 Prozesse, chemische 47, analytische, synthetische 48 ff.  
 Pseudomorphose 616.  
 Psilomelan 520, 620.  
 Pulsationen vgl. Chrom.  
 Puzzolan 572.  
 Pyknometer 14, 17.  
 Pyrit 241, 595, 599.  
 Pyro-antimonsäure 370.  
 — -antimonsaures Natrium vgl. Natriumpyroantimoniat.  
 — -arsensäure 361.  
 Pyrolit 536.  
 Pyrolusit 615, 616.  
 Pyro-metrischer Effekt vgl. bei Effekt.  
 — -morphit 650.  
 — -phosphate 336.  
 — -phosphorit 336.  
 — -phosphorsäure 335, Erk. 337.  
 — -schwefelsäure 252.  
 — -sulfurylchlorid 295, 446.

### Q.

Quadrat-centimeter 5.  
 — -kilometer 5.  
 — -meter 5.  
 — -millimeter 5.  
 Quarz 460, 462.  
 Quarzsand 460.  
 Quecksilber, Konst. 550, 552, Vork., Gewinnung 550, Reinigung, Eig., Kolloidales, Verhalten, physiologische Wirkung 551, Anwendung 552, medizinisches 552, Amalgame 552, Historisches, Verbb. 553 bis 556, Erk., Best. 559.  
 Quecksilber-chlorid 556, Anwendung, Verbb. 556.  
 — -chlorür 555.  
 — -hornerz 555.  
 — -hydroxydul 553.  
 — -jodid, rotes, gelbes 556.  
 — -jodür 556.  
 — -nitrid 553.  
 — -oxyd 553.  
 — -oxydul 553.  
 — -salbe 552.  
 Quecksilberthermometer vgl. b. Thermometer.  
 Quellen, heiße 133.  
 Quicksilver vgl. Quecksilber.

### R.

Radioaktivität 523, 583, 636.  
 Radium 50, 523.  
 Raseneisenstein 604.

Rauchende Schwefelsäure 252.  
 Räumliche Gesetzmäßigkeiten bei der Vereinigung gasförmiger Elemente vgl. unter Verbindung, chemische.  
 Raummaße 5, ältere 5.  
 Raummeter vgl. Kubikmeter.  
 Reagenspapiere 164.  
 Reaktion, chemische 43.  
 — chemische, räumliche Gesetzmäßigkeit bei- 71.  
 — umkehrbare 135.  
 — saure, basische, neutrale 164.  
 Reaktionsgeschwindigkeit 716.  
 Realgar 362.  
 Rechentafel, chemische 3, 63 u. Beilage I.  
 Reduktionsmittel 112, 125, 193, 375, 397, 453, 459, 495, 517, 601, 642, 658, 677, 690, 701, neutrales 563.  
 Regenerativofen vgl. unter Ofen.  
 Regulus Antimonii vgl. Antimon.  
 Reihen, periodische 706, Horizontal- 706, Vertikal- 708, Haupt-, Neben- 708.  
 Reikum 461.  
 Reifsblei 382.  
 Respirationsprozess vgl. Atmungsprozess.  
 Reykjavik 214.  
 Rhodan-eisen vgl. Ferrirhodanid.  
 — -guanidin 441.  
 — -kalium 491.  
 — -wasserstoffsäure 440.  
 Rhodium, Gewinnung, Eig. 698, Verbb., Verwendung 699, Erk., Best. 705.  
 Rhodiumammoniakverbindungen 699.  
 Rhodiumchlorid 699.  
 Rhodiumwismut 698.  
 Rhusma 528.  
 Roborit 557.  
 Rohblei 644.  
 Roheisen, graues, weißes vgl. Eisen, Technisches, Verarbeitung.  
 Rohr, spanisches vgl. Calamus Rotang.  
 Röhrenofen vgl. b. Ofen.  
 Rohstein 667.  
 Rohthon 571.  
 Romancement vgl. Thonerdeindustrie.  
 Roscoelit 585.  
 Rose's Metall vgl. Legierungen, leicht schmelzbare.  
 Rosettenkupfer 667.  
 Rösler's Gas-(Glüh-)ofen vgl. unter Ofen.  
 Rost 43.  
 Rösten 643.  
 Rot-arsennickel 610.  
 — -bleierz 651.  
 — -eisenstein 595, 596.  
 — -eisenzucker 596.  
 Rotes chromsaures Kalium vgl. Kaliumdichromat.  
 Rotglas 362.

Rot-gold 684.  
 — -gültigerz 372, 657, 663.  
 — -guß vgl. Tombak.  
 — -kupfererz 666, 671.  
 — -spießglanzerz 372.  
 — -zinkerz 547.  
 Ртутъ vgl. Quecksilber.  
 Rubidium, Konst., Vork., Darst., Eig. 493, Salze, Allgemeines 494, Erk. 612.  
 Rubidium-alaun 568.  
 — -borfluorid 496.  
 — -bromid vgl. Bromrubidium.  
 — -chlorid vgl. Chlorrubidium.  
 — -dibromid 495.  
 — -dikarbonat 494.  
 — -dioxyd 494.  
 — -disulfat 494.  
 — -eisenalaun 494, 602.  
 — -halogenverbb. 494, 495 (Tabelle).  
 — -hydroxyd 494.  
 — -jodid vgl. Jodrubidium.  
 — -karbonat 494.  
 — -karnallit 545.  
 — -perchlorat 495.  
 — -platinichlorid 695.  
 — -pyrosulfat 494.  
 — -siliciumfluorid 496.  
 — -verbb., Reindarstellung 602, 650.  
 Rubin 564.  
 Ruß 387, 388.  
 Russium 50.  
 Ruthenium, Konst., Eig., Verbb. 703, Erk., Best. 705.  
 Rutil 580, 581.

## S.

Sal Ammoniacum 195.  
 Sal cornu cervi volatile vgl. Hirschhornsalz.  
 Sal mikrokosmikum vgl. Natriumammoniumphosphat.  
 Sal mirabile Glauberi vgl. Natriumsulfat.  
 Sal mirabile perlatum vgl. Natriumphosphat.  
 Sal sedativum vgl. Borsäure.  
 Sal volatile vitriole vgl. Schwefeltrioxyd.  
 Salmiak vgl. Chlorammonium.  
 Salmiakgeist vgl. Ammoniak.  
 Salmiakspiritus vgl. Ammoniak.  
 Salpeter, Kali- vgl. Kaliumnitrat, Chili- vgl. Natriumnitrat, indischer Roh- 485, Verwendung 486, kubischer vgl. Natriumnitrat.  
 Salpeter-erde 485.  
 — -geist vgl. Salpetersäure.  
 — -plantagen 485.  
 — -säure, Konstanten, Vork. 156, Bild.

157, 182 (Fig. 62), Darst. 157, Reinigung 158, rote, rauchende 158, 173, Eig. 159, spec. Gewicht u. Gehalt 159 (Tabelle), Verh. 160, als Lösungsmittel, Oxydationsmittel 162, Wirkung auf organische Substanzen 167, Verwendung, Transport 169, Prüf., Nachweis, Best. 170, Exp., Salze vgl. bei den betr. Metallen.  
 Salpeter-säurehydrat vgl. Salpetersäure.  
 — -säureanhydrid vgl. Stickstoffpentoxyd.  
 — -saure Salze vgl. die betr. Nitrate.  
 Salpetrige Säure, Bild., Eig. 175, Erkennung, Best., gasometrische 176.  
 Salpetrigsäureanhydrid vgl. Stickstoffs sesquioxyd.  
 Salpetrigsaure Salze vergl. die betr. Nitrite.  
 Salzbildner vgl. Halogene.  
 Salze 163, Löslichkeit 716.  
 Salzlager, Stassfurter 545.  
 Salzsäure (vgl. auch Chlorwasserstoff) 281, Gehalt an HCl 282, als Lösungsmittel 282, Prüfung technischer 283, dephlogistisirte vgl. Chlor, oxydirte vgl. Chlor.  
 Salzsole 510, Gradiren der- 510.  
 Samarium 381.  
 Samarskit 586.  
 Σαρδαρίχη vgl. Arsen.  
 Sandstein 460.  
 Santorinerde 572.  
 Saphir 564.  
 Sassolin 378.  
 Sauerbrunnen 393.  
 Säuerlinge 393, alkalische 516.  
 Sauerstoff, Konst. 78, Vork. 52, 78; Bild. 78, Darst. aus Luft 79, 92; durch Wasserzersetzung, aus sauerstoffreichen Verbb. 79, 89 ff., Eig. 80, als vollkommenes Gas, Verflüssigung 82 u. Fig. 11, 12, Historisches, Atomgewicht 87, als Normalelement, Exp. 88, Versendung, Verwendung 93, allotrope Modifikation, aktiver 98, 103, vierwertiger 101, freie -Ionen 103, Spektrum 114 u. Tafel I, Darst. aus flüssiger Luft 226, Absorptionsmittel f. Sauerstoff 627, Gewinnung 675.  
 Saure Salze vgl. b. den betr. Metallen, z. B.: saures schwefelsaures Kalium vgl. Kaliumdisulfat.  
 Säuren 163.  
 Säureanhydride 166.  
 Säurechloride 292.  
 Scandium 578, Verbb., Historisches 578.  
 Schallgeschwindigkeit 44, 213, in Gasen vgl. unter Gas.  
 Scheidegold 680.  
 Scheidewasser vgl. Salpetersäure.

- Scheidung der Grundstoffe vgl. b. den einzelnen Grundstoffen u. Gruppen.  
 Scheel vgl. Wolfram.  
 Scheele's Grün 676.  
 Scheelit 633.  
 Scherbenkobalt vgl. Arsen.  
 Schießpulver 486, weißes 291, Theorie seiner Wirkung 486.  
 Schilddrüse 306.  
 Schilfglanzerz 372.  
 Schlacke 590.  
 Schlagende Wetter vgl. Wetter, schlagende.  
 Schlempekohle 490.  
 Schlippe'sches Salz vgl. Natriumsulfantimoniat.  
 Schmelzbarkeit 23.  
 Schmelzofen für Knallgas 124, vgl. b. Ofen.  
 Schmelzpunkt 22.  
 Schmelzpunktserniedrigung vgl. unter Molekulargewicht, Best., Konst. 69.  
 Schmiedeeisen 589.  
 Schminkweiß vgl. Wismutnitrat, basisches.  
 Schmirgel 565.  
 Schnellfluß 486.  
 Schnelllot 639, 645.  
 Schönit 543.  
 Schrifttellur 703, 704.  
 Schrot 355, 645.  
 Schrotmetall 355.  
 Schwaden, feurige 407.  
 Schwalbenschwanzbrenner vgl. bei Brenner.  
 Schwarzgültigerz 372.  
 Schwarzkunst 47, Anm.  
 Schwarzkupfer 667.  
 Schwefel, Vork. 234, Bild. 235, Darst., Eig., allotrope Modifik. 236, Verh. 238, Prüfung 239, Verbb. mit OH 239, Exp. 254, Erk., Best. 264, Verbb. mit N 265, Heizwert 437, (Tabellen).  
 — plastischer 238, 255.  
 Schwefel-alkohol vgl. Schwefelkohlenstoff.  
 — -aluminium 566.  
 — -ammonium 498, der Laboratorien vgl. Ammoniumhydrosulfid.  
 — -baryum, selbstleuchtendes 538.  
 — -baryum vgl. Baryumsulfid.  
 — -blei 648.  
 — -blumen 236.  
 — -bor 381.  
 — -cadmium 550.  
 — -calcium vgl. Calciumsulfid.  
 — -chlorür 294.  
 — -cyanmetalle vgl. Rhodanmetalle.  
 — -dichlorid 294.  
 Schwefeldioxyd, Konst., Vork., Bild, Eig. 241, Transport, Verwendung 243.  
 Schwefel-eisen, Einfach- vgl. Ferrosulfid, Anderthalbfach- vgl. Ferri-sulfid, Zweifach- vgl. Eisendisulfid.  
 Schwefelgold 686.  
 Schwefel-gruppe 78.  
 — -heptoxyd 254.  
 — -hexafluorid 321.  
 — -kalium vgl. Kaliumsulfid.  
 — -kies 595, 599.  
 — -kobalt, Einfach- vgl. Kobaltsulfür, Anderthalbfach- vgl. Kobaltsulfid, Zweifach- vgl. Kobaltdisulfid.  
 Schwefelkohlenstoff, Konst., Vork., Darst., Eig. 441, Konstitution, Verh., Entzündlichkeit 442, physiol. Wirkung, Verwendung, Historisches 443, Exp., Hydrat 458.  
 — -leber 486, 663.  
 Schwefel-metalle 238, vgl. auch die betr. Metallsulfide.  
 — -milch 238.  
 — -natrium 507.  
 — -nickel, Einfach- vgl. Nickelsulfür, Zweifach- vgl. Nickeldisulfid.  
 — -phosphor 342.  
 — -platin 694.  
 — -quecksilber, rotes, schwarzes 554.  
 — -quellen 258.  
 — -sesquioxyd 244.  
 — -silber vgl. Silbersulfid.  
 — -stickstoff 265.  
 — -tetrachlorid 294.  
 — -trioxyd, Konst., Bild., Darst., Eig. 244, Geschichte 252, Verwendung 246.  
 — -wismut 655.  
 — -zink 548.  
 Schwefelsäure, Konst., Vork., Bild. 245, Darst. 246, nitrose 247, Eig. der konzentrierten 248, der verdünnten 250, Hydrate 250, Prüfung, Versand 251, Verwendung 252, vgl. auch rauchende Schwefelsäure, Historisches 252, Anhydrid vgl. Schwefeltrioxyd, Salze vgl. die betr. Sulfate.  
 Schwefelsäuremonochlorhydrin vgl. Chlorsulfonsäure.  
 Schwefelwasserstoff, Konst., Vork., Bild. 258, Darst., Eig. 259, -Wasser, Verhalten, Unschädlichmachung 260, Giftigkeit 261, Exp. 261.  
 Schweflige Säure 242.  
 Schwefligsaure Salze vgl. die betr. Sulfite.  
 Schwefligsäureanhydrid vgl. Schwefeldioxyd.  
 Schweiß-eisen 589.  
 Schweißstahl 589.  
 Schweißverfahren von Goldschmidt 562.  
 Schwerkraft, Einfluss auf Wägungen 11.



Schwerspat 520, 521, Metall des vgl. Baryum.  
 Schwerbleierz 647.  
 Schwermetalle 475.  
 Sedativsalz vgl. Borsäure.  
 Seifen 519.  
 Seger'scher Normalkegel 30.  
 Selen, Vork. 266, Darst., Eig. 267, Verbb. mit O u. H 268, Erk., Best. 269.  
 Selen-blei 649.  
 — chlorür 295.  
 Selenigsäurechlorid 295.  
 Selenit 528.  
 Selen-quecksilber 554.  
 — -tetrachlorid 295.  
 — -wismut 655.  
 Железо vgl. Eisen.  
 Selterswasser 398.  
 Senarmontit 369.  
 Senkwagen 14.  
 Серебро vgl. Silber.  
 Serpentin 546.  
 „Sesquioxyd“ 84.  
 Sicherheitslampe vgl. Davy's Sicherheitslampe.  
 Sicherheitszündhölzer 329.  
 Σίδηρος vgl. Eisen.  
 Sieden 25.  
 Sieden, Aufbewahrung niedrig siedender Flüssigkeiten 459.  
 Siedepunkt 22.  
 Siedepunktserniedrigung 38, 68.  
 Siedepunktserhöhung vgl. unter Molekulargewicht, Bestimmung, Konst. 69.  
 Siemensseinheit vgl. Einheit, elektrische Widerstands-.  
 Siemens'sche Gasfeuerung 436.  
 Siemens-Martin-Prozess 593.  
 Signallicht 124.  
 Silber, Konst., Vork. 656, Gewinnung 644, Schwefelsäureverfahren 657, Reindarstellung, elektrolytische Scheidung 657, Eig., kolloidales, molekulares, Verh. 658, Legierungen, Verwendung 659, Statistisches 661, 663, Verbb. 661 bis 666, physiologische Wirkung d. Verbb. 660, 663, Sulfosalze 663, Erk., Best. 677.  
 —, oxydiertes vgl. Schwefelsilber.  
 —, grünes vgl. Plata verde.  
 Silber-amalgam vgl. Silber, Legierungen.  
 — -amid 662, 666.  
 — -bromid vgl. Bromsilber.  
 — -chlorid, Eig., Verwendung 664.  
 — -chlorit 289.  
 — -chlorür vgl. Silbersubchlorid.  
 — -chromat 666.  
 — -fluorid, 321, 665.  
 — -fluorür vgl. Silbersubfluorid.  
 — -glanz 657, 663.  
 — -hornerz 657, 664.

Silber-hydrosol 658.  
 — -hydroxyd 661.  
 — -hyponitrit, Darst. 662.  
 — -jodid vgl. Jodsilber.  
 — -karbonat 665.  
 — -kupferglanz 657.  
 — -nitrat 662.  
 — -nitrid 662.  
 — -nitrit 662.  
 — -oxyd 661.  
 — -persulfid 663.  
 — -phosphat 335, 336.  
 — -phosphate 665.  
 — -salpeter vgl. Silbernitrat.  
 — -schwärze 663.  
 — -silikat 666.  
 — -subchlorid 664.  
 — -subchlorür vgl. Silbersubchlorid.  
 — -subfluorid 665.  
 — -subfluorür vgl. Silbersubfluorid.  
 — -suboxyd 661.  
 — -sulfat 663.  
 — -sulfid 663, Sulfosalze 663.  
 — -sulfit 663.  
 — -superoxyd 661.  
 Silicious earth vgl. Siliciumdioxyd.  
 Silicium, Konst., Vork., Bild., Darst., Eig. des krystallisirten 459, des amorphen, Historisches 460, Verbb. mit N und S, mit den Halogenen 467, Exp. 470, Darst. 470.  
 Silicium-bromoform 468.  
 — -carbid, Konst., Darst., Eig., Verh. 469.  
 — -chlorobromid 468.  
 — -chloroform 468.  
 — -chlorohydrosulfid 468.  
 — -dicarbid 470.  
 — -dioxyd, Konst., Vork. 460, Darst., Eig. 461.  
 — -disulfid 467.  
 — -hexachlorid 467.  
 — -hexajodid 467.  
 — -jodoform 468.  
 — -magnesium 546.  
 — -oxalsäure 466.  
 — -oxychlorid 467, 468.  
 — -tetrabromid 468.  
 — -tetrachlorid, Konst., Darst., Eig. 467.  
 — -tetrafluorid, Konst., Darst. 468, Eig. 469.  
 — -tetrajodid 468.  
 — -triäthylhydrür 466.  
 — -wasserstoff, Konst., Bild., Darst., Eig. 466, 470.  
 Silicon vgl. Silicium.  
 Silikatanalyse 465.  
 Silikatgläser vgl. Glas, Bildung.  
 Silver vgl. Silber.  
 Similigold 670.  
 Сѣра vgl. Schwefel.  
 Сѣрная кислота vgl. Schwefelsäure.  
 Сѣрнистая кислота vgl. Schwefeldioxyd.



- Сѣрнистый Водородъ vergl. Schwefelwasserstoff.  
 Skorodit 604.  
 Smalte 614.  
 Smaragd 463, 558, 623.  
 Soda, calcinierte 513, Krystall- 514, vgl. auch Natriumkarbonat.  
 Sodafabrikation, Historisches 514.  
 Soda, kaustische vgl. Natriumhydroxyd.  
 Soda caustique vgl. Natriumhydroxyd.  
 Sodawasser 398.  
 Sodium vgl. Natrium.  
 Sodor 399.  
 Sol vgl. Gold.  
 Соляная кислота vgl. Chlorwasserstoff.  
 Золото vgl. Gold.  
 Solvay-Sodaprozess 515.  
 Sombrierit 325.  
 Sonnenspektrum 478, Tafel III, 479.  
 Soufre vgl. Schwefel.  
 Spannung, elektrische vgl. unter Elektrizität.  
 Spannungsreihe, elektrische 578, 718.  
 Spateisenstein 605.  
 Spezifische Wärmen, Verhältnis der 40, 44, 196, 178, 213, 241.  
 Spezifische Wärme vgl. Wärme, spezifische.  
 Spezifisches Gewicht vgl. Gewicht, spezifisches.  
 Speckstein 546.  
 Speerkies 599.  
 Speiskobalt 611, 614.  
 Spektra der Elemente vgl. bei den betr. Elementen oder Gruppen.  
 Spektralanalyse 420, 578, vgl. auch Spektroskop.  
 Spektralbänder vgl. Absorptionstreifen.  
 Spektroskop 420 und Fig. 182 und 183, 477.  
 Spektrum 114.  
 Spezialstahl vgl. Wolframstahl.  
 Sphärosiderit 605.  
 Sphen 380.  
 Spiegel, Quecksilber- 552, Magnalium- 563, Silber-, Metall-, Historisches über Spiegelmetalle 660, Platin- 692, Palladium- 700.  
 — -bronze 670.  
 — -eisen 589.  
 — -glas vgl. unter Glas.  
 — -metall 355, 564.  
 — -metalle 639.  
 — -metall vgl. Spiegel.  
 Spießglanz-blumen 369.  
 — -butter vgl. Antimontrichlorid.  
 — -glas 372.  
 — -metall vgl. Antimon.  
 — -silber 665.  
 Spinell 566.  
 Spiraltafel des periodischen Gesetzes vgl. unter System.  
 Spiritus fumans Libavii vgl. Zinnchlorid.  
 — letalis vgl. Kohlendioxyd.  
 — mineralis vgl. Kohlendioxyd.  
 Spodumen 516.  
 Spratzen 658, 668, 690.  
 Sprengstoff aus Kohle mit flüssigem Sauerstoff 392.  
 Spurstein 667.  
 Stahlbronze 570, 670.  
 Stahlquellen 393, 588.  
 Stalagmiten 535.  
 Stalaktiten 535.  
 Stangenschwefel 236.  
 Stanniol vgl. Zinnfolie.  
 Stanniphsphat 336.  
 Stannosulfat 641.  
 Stannum vgl. Zinn.  
 Stassfurter Kalisalzlager vgl. Kalisalz-lager.  
 Stassfurtit 545.  
 Statuenbronze 639, 670.  
 Status nascendi 74, 111, 496.  
 Steingut 571.  
 Steinkohlenleuchtgas 417, Historisches 417, Bereitung 433, 434, Karburiren 455 u. Fig. 224, Heizwert 437 (Tabellen), Reinigung 597.  
 Steinsalz 510, blaues 511.  
 Stercorit 512.  
 Stibin vgl. Antimonwasserstoff.  
 Stibium vgl. Antimon.  
 Stibium oxydatum vgl. Antimonhexoxyd.  
 Stickgas vgl. Stickstoff.  
 Stickoxyd, Konst., Bild., Darst. 176, Eig., Erkennung, Abscheidung 177.  
 Stickstoff, Konst., Vork., Bild. 143, Darst. 144, 149, Ursprung des Namens 145, Eig. 145, freier und gebundener (Anreicherung im Boden) 146, Geschichte 149, Verbb. m. O u. H 151, Spektrum 114 u. Tafel I, Absorption durch Magnesium 214, 541.  
 Stickstoff-ammonium 497.  
 — -blei vgl. Bleinitrid.  
 — -calcium vgl. Calciumnitrid.  
 — -diammonium 540.  
 — -dioxyd, Konst., Bild. 171, Eig. 172, Darst. 172.  
 — -eisen 598.  
 — -kalium 484.  
 — -magnesium 214, 542.  
 — -natrium 506.  
 — -oxychloride 292.  
 — -pentasulfid 265.  
 — -pentoxyd, Konst. 170, Bild., Darst., Eig. 171.  
 — -peroxyd vgl. Stickstoffdioxyd.  
 — -quecksilber vgl. Quecksilbernitridd.  
 — -sesquioxyd, Bild., Darst., Eig. 174.  
 — -silber vgl. Silbernitrid.

Stickstoff-silicium 467.  
 — -tetrasulfid 265.  
 — -tetroxyd vgl. Stickstoffdioxyd.  
 — -trioxyd vgl. Stickstoffsessquioxyd.  
 — -wasserstoffsäure ist:  
 Stickwasserstoffsäure, Konst., Bild. 189,  
 Darst., Eig., Salze 190, Historisches  
 191, vgl. auch 758 (Berichtigungen).  
 Stickwasserstoffsäures Quecksilberoxy-  
 dul 553.  
 Stilpnomelan 607.  
 Stöchiometrie, Grundgesetz 53.  
 Straß 651.  
 Strahlkies 599.  
 Stromstärke, elektrische, vgl. unter  
 Elektrizität.  
 Strontianit 524.  
 Strontium, Konst., Vork., Darst., Eig.,  
 Verbb. 524, Anwendung der Salze  
 525.  
 Strontium-chlorid vgl. Chlorstrontium.  
 — -hydroxyd 524.  
 — -karbonat 524.  
 — -nitrat 524.  
 — -oxyd 524.  
 — -sulfat 524.  
 — -superoxyd 524, -hydrat 524.  
 Struvit 545.  
 Sublimat vgl. Quecksilberchlorid.  
 Sublimation 26.  
 —, Reinigung durch- 499.  
 Suboxyd 84.  
 Substanzen, zerfließliche 132, ver-  
 witternde 133.  
 Substitution 51.  
 Sulfamid 266.  
 Sulfatofen 508, Fig. 240, 509.  
 Sulfhydrate (Hydrosulfide) vgl. bei den  
 betr. Metallen.  
 Sulfide vgl. Schwefel-metall.  
 Sulfimid 266.  
 Sulfidverbindungen 240.  
 Sulfite 243.  
 Sulfobase 498.  
 Sulfogermaniat 473.  
 Sulfone 239.  
 Sulfonsäuren des Ammoniaks 265.  
 Sulfosalze 259, 498.  
 — -salze des Thalliums 577.  
 — -säuren 259.  
 — -stannate 641.  
 — -verbindungen 240.  
 Sulfur vgl. Schwefel.  
 Sulfur auratum Antimonii vgl. Anti-  
 monpentasulfid.  
 Sulfur iodatum vgl. Jodschwefel.  
 Sulfurylchlorid 266, 294.  
 Sulfuryloxychlorid vgl. Chlorsulfon-  
 säure.  
 Sulphuretted hydrogen vgl. Schwefel-  
 wasserstoff.  
 Sulphuric acid vgl. Schwefelsäure.

Sumpfgas vgl. Methan.  
 Sumpferz 604.  
 Superchlorid 272.  
 Superoxyd 84.  
 Superphosphat 532.  
 Surachani 408.  
 Сурьма vgl. Antimon.  
 Свинецъ vgl. Blei.  
 Syenit 570.  
 Sylvin 488.  
 Sylvinit 488.  
 Symbole der chemischen Elemente vgl.  
 unter Grundstoffe.  
 System der Grundstoffe 706, 707,  
 Tabelle, Spiraltafel 708 u. Beil. III.

## T.

Tachhydrit 545.  
 Talkerde, Metall der vgl. Magnesium.  
 Talkschiefer 546.  
 Talmigold 670.  
 Tampa 507.  
 Tantal, Darst., Verbb., Historisches 586.  
 Tantalit 585.  
 Technische Chemie vgl. bei Chemie.  
 Telephonanalyse 716.  
 Tellur, Konst., Vork., Darst., Eig. 703,  
 Legierungen, Verbb., Atomgewicht  
 704, physiolog. Wirkung, Erk., Best.  
 705.  
 Tellur-dioxyd 704.  
 — -gold 680, 704.  
 — -platin 704.  
 — -säure 704.  
 — -sulfat 703.  
 — -trioxyd 704.  
 — -wasserstoff 704.  
 — -wismut 655.  
 Temperatur, kritische 24.  
 —, absolute 32.  
 —, Entzündungs-, Verbrennungs- 86.  
 —, Normal- 107, niedrigste erreichte  
 108.  
 —, Messung vgl. Thermometer.  
 Tension des Wasserdampfes 67, 128  
 (Tabellen).  
 — des Wassers vgl. unter Wasser.  
 Tephroit 622.  
 Terbium 586.  
 Terra ponderosa vgl. Baryum.  
 Tetra-borsäure 379.  
 — -borsaures Natrium vgl. Natrium-  
 tetraborat.  
 — -chlorkohlenstoff 444, Verwendung  
 445.  
 — -thionsäure 240, 253.  
 Tetradymit 655, 703.  
 Thallium, Konst., Vork. 575, Darst., Eig.  
 576, Spektrum 478 (Tafel III), 576,  
 Verbb. 576, Historisches 578, Erk.,  
 Best. 586.

- Thallium-alaun 577.  
 — -bromür 577.  
 — -chlorid 577.  
 — -chlorür 577.  
 — -fluorür 577.  
 — -hydroxyd 576.  
 — -hydroxydul 576.  
 — -jodür 577.  
 — -karbonat 577.  
 — -oxydul 576.  
 — -oxydsalze 576.  
 — -platinchlorid 577.  
 — -sesquioxyd 576.  
 — -sulfid vgl. Thallisulfid.  
 — -sulfür vgl. Thallo-sulfid.  
 Thalliumflintglas vgl. unter Glas.  
 Thallo-karbonat 577.  
 — -nitrat 576.  
 — -silikat 577.  
 — -sulfat 577.  
 — -sulfid 577.  
 Thalli-nitrit 577.  
 — -sulfid 577.  
 Thallion vgl. Schwefel.  
 Thenardit 508.  
 Thénard's Blau 614.  
 Thermen vgl. Quellen, heisse..  
 Thermochemie 405, 415.  
 Thermoelement vgl. b. Thermometer.  
 Thermometer 28, Quecksilber- 28, Kalium-, Natrium-, Weingeist- 30, beruhend auf Schmelzen von Chloroform sowie Metallen u. Legierungen 30, 31 (Tabelle), thermoelektrische Methode 30, Luft- 31.  
 Theoretische Chemie vgl. unter Chemie.  
 Thisantimonite 372.  
 Thiophen 342.  
 Thionylchlorid 294.  
 Thioschwefelsäure 253.  
 Thioverbindungen 240.  
 Thomas-converter 592.  
 — -schlacke 333, 532, 593.  
 Thon 570.  
 Thon-erde, Industrie 571, krystallisierte 564, amorphe, Eig., Anwendung 565.  
 — -schiefer 461.  
 — -silber vgl. Aluminium.  
 Thor, Vork., Darst. 582, Verbb., Verwendung für Gasglühlicht 583, Historisches 584, Erk., Best. 586.  
 Thor-dioxyd 583, Verwendung 583.  
 — -erde vgl. Thordioxyd.  
 Thorit 381.  
 Thulium 586.  
 Thyrojodin 306.  
 Tierkohle 387.  
 Tin vgl. Zinn.  
 Tinkal 375, 512.  
 Tinte, sympathetische 614.  
 Titan, Vork., Darst. 579, Verbb., Historisches 580.  
 Titaneisen 380.  
 Titanit 580, 581.  
 Titer 142.  
 Tombak 670.  
 Tonne 7.  
 Topas 564, 570.  
 Topfstein 546.  
 Torfkohle 387.  
 Trafs 572.  
 Treibherdprozefs 644.  
 Triaden 706, 711.  
 Triazojodid 316.  
 Tricalciumphosphat 532.  
 Tridymit 462.  
 Trinatriumphosphat 336.  
 Triphan 516.  
 Triphyllin 516.  
 Trithionsäure 240, 253.  
 Trocknen 26.  
 Trockenmittel 174, 520, 527, 564.  
 Trombolith 675.  
 Trona 513, Fig. 244, 514 vgl. auch Natriumsesquioxyd.  
 Tropfstein 535.  
 Tuffstein 572.  
 Tungsten vgl. Wolfram.  
 Tungstène vgl. Wolfram.  
 Türkis 569.  
 Turmalin 516.  
 Turnbull's Blau vgl. Ferroferricyanid.  
 Turpethum minerale 554.  
 Turmalin 375.  
 Tusche, chinesische 388.

## U.

- Überborsäure 380.  
 Überbromsäure 304.  
 Überchlorsäure 280, Konst., Bild., Darst., Best. 288, 507, 707.  
 Überchromsäure 627.  
 Überfangglas 677.  
 Überjodsäure 313, 315.  
 Überkohlsäure 398.  
 Übermangansäure 620, Anhydrid vgl. Manganheptoxyd, Salze vgl. Permanganate.  
 Überschwefelsäure 254.  
 Überuransäure 635.  
 Углеродъ vgl. Kohlenstoff.  
 Угле кислота vgl. Kohlendioxyd.  
 Уголь vgl. Kohle.  
 Ultramarin, grüner 570, blauer 571, gelber 627.  
 Umkehrbare Reaktion vgl. bei Reaktion.  
 Umsatz, doppelter 52.  
 Unguentum cinereum 552.  
 Unterbromige Säure 303, Alkalisalze, Verwendung 304.  
 Unterchlorige Säure 280, Bild., Darst. 285, Eig., Verwendung 286.

Unterchlorigsäureanhydrid vgl. Chlor-  
 monoxyd.  
 Unterchlorigsäure Salze vgl. Hypo-  
 chlorite.  
 Unterphosphorige Säure, Bild., Eig. 338.  
 Unterphosphorsäure 338, Darst. 352.  
 Unterschweifige Säure vgl. Thioschwe-  
 felsäure.  
 Unterschweifelsäure 242, 253.  
 Untersalpetersäure vgl. Stickstoffdioxyd.  
 Untersalpetrige Säure, Nachweis 181,  
 662.  
 Urao vgl. Trona.  
 Uran, Konst., Vork., Darst., Eig., Verbb.  
 634 f., Anwendungen, physiolog.  
 Wirkung, Historisches 636, Erk.,  
 Scheidung, Best. 636.  
 Uranate 635.  
 Uran-chlorür 635.  
 — -gelb 636.  
 — -glimmer 636.  
 Uranin 634, 635.  
 Uran-carbid 635.  
 — -hydroxydul 634.  
 — -oxyd 635.  
 — -oxyde 634.  
 — -oxydul 634.  
 — -oxyduloxyd 635.  
 — -pecherz 585 u. vgl. Uranin.  
 — -säure 635.  
 — -salze vgl. Uranate.  
 — -strahlen vgl. Radioaktivität.  
 — -sulfat 635.  
 — -tetroxyd 635.  
 Uranyl- 635.  
 Uranyl-phosphat 336.  
 — -sulfat 635.  
 — -sulfid 635.  
 — -nitrat 635.  
 Urkalk 535.  
 Ursol 142.

## V.

Vakuum-eismaschinen 401.  
 — -exsiccator 229.  
 — -glocke 228 u. Fig. 91.  
 Valenz vgl. Wertigkeit.  
 Vanadin, Vork. 584, Darst., Verbb.,  
 Historisches, Verwendung 585, Erk.,  
 Best. 587.  
 Vanadinit 650.  
 Varec 311.  
 Veilchensaft 164.  
 Venus vgl. Kupfer.  
 Verbindung, chemische 49, räumliche  
 Gesetzmäßigkeiten bei der Verbin-  
 dung gasförmiger Elemente 71.  
 — typische 74, komplexe 152, binäre 152.  
 Verbindungen, exotherme 443.  
 Verbindungsgewicht vgl. unter Gewicht.  
 Verbrennung 85.

Verbrennungsofen vgl. Ofen.  
 Verbrennungstheorie 85.  
 Verbrennungswärme vgl. Effekt, kalori-  
 metrischer.  
 Verdampfen 25.  
 Verdampfungswärme 26.  
 Verdichtung 21, Verdichtungsstemp-  
 eratur 22.  
 Verdunstung, Verdunstungskälte 22, 23.  
 Verflüssigung 21.  
 Vergasung 21.  
 Vergoldung, Plattierung, galvanische,  
 Feuer- 684, Porzellan-, Glas- 685,  
 Unterscheidung echter von unechter  
 687.  
 Verhältnis der spezifischen Wärmen vgl.  
 b. Wärme.  
 Vernickelung, galvanische 608.  
 Versilberung, Feuer-, kalte 660, nasse  
 660, 664, trockene, galvanische, Glas-  
 660, Prüfung echter 666, vgl. auch  
 unter Spiegel.  
 Victorium 50.  
 Vif-argent vgl. Quecksilber.  
 Vinegas vgl. Äthylen.  
 Vitriol, blauer vgl. Kupfersulfat.  
 Vitriolocker 602.  
 Vitriolöl, Nordhäuser 252.  
 Vivianit 325.  
 Volhard's Röhrenofen vgl. Ofen.  
 Volt 711.  
 Volumgewicht 11, Einheit 12.

## W.

Wad vgl. Manganschaum.  
 Wage, hydrostatische 16, Senkwage 14,  
 Mohr-Westphal'sche Wage 15, 16.  
 Wahlverwandtschaft vgl. Affinität.  
 Wärme 27, Veränderung der Körper  
 durch- 27.  
 — spezifische 39, 41, 65, 473, Verhält-  
 nis der beiden spezifischen Wärmen  
 40, 41 (Tabellen), vgl. auch b. Gas,  
 Schallgeschwindigkeit.  
 — latente 22, 23, des Wasserdampfes  
 130, des Wassers 131.  
 Wärme-grade vgl. Thermometer.  
 — -kapazität vgl. Wärme, spezifische.  
 — -leitfähigkeit der Metalle vgl. unter  
 Metalle.  
 — -wert vgl. Thermochemie.  
 Wärmetheorie, mechanische 33, 400.  
 Wasser, Tension 67 (Tabelle), Konst.,  
 Vork., Bildung, Gewinnung 126,  
 Destillation 127, 136, Reindarstellung  
 127, Eig. 128, Farbe 128 (Anm.),  
 kritische Daten 128, spec. Gewicht,  
 Ausdehnung 130, Lösungsfähigkeit  
 134, Verh. bei hoher Temp. 134,  
 Zersetzung 136, elektrolytische 139  
 u. Fig. 57 u. 58, Verunreinigungen

- des natürlichen, Luftgehalt 133, Technik und Experimente 136 ff.  
 Wasserbad 137, konstantes 138.  
 Wasserblei 382.  
 Wasserdampf, spec. Gew. 131, spec. Wärme, überhitzter 129, Tension 67, 128.  
 Wassergas 435, Heizwert 437 (Tabellen).  
 Wasserglas 133.  
 Wasserkies 599.  
 Wasserstoff, Konst., Vork. 104, Historisches, Bild. 105, Darst. 105, 115, 125, elektrolytischer, Eig. 106, spezifisches Gewicht 106, 118, absolutes Gewicht 107, Tabelle, Verh. 109, Brennbarkeit 109, 115, 119, 121, Verwendung zu Heizzwecken 113, 436, Heizwert 437 (Tabellen), Knallgas, metallische Modifikation 110, Legierung mit Palladium 111, Diffusion 92, 111, Reduktionskraft 112, 125, Anwendung des Gases 112, Erkennung im Spektrum 113, Spektrum 114 u. Tafel I, Exp. 115 f., Bereitung im Großen 125.  
 Wasserstoff-peroxyd vgl. -superoxyd.  
 — -persulfid 261, 264.  
 — -platonitrit 693.  
 Wasserstoffgas-Zündmaschine 123 und Fig. 46.  
 Wasserstoffsuperoxyd, Konst., Vork., Bild., Darst. 139, Eig. 140, Best., Verwendung 142, Historisches 143.  
 Wasserstoffthermometer 223.  
 Wasserstrahlpumpe 229 u. Fig. 92.  
 Wawellit 325, 569.  
 Websterit 567.  
 Weichblei 644.  
 Weingeist vgl. Alkohol.  
 Weinsaures Antimonoxydkali 369.  
 Weinsteinöl vgl. Kaliumkarbonat.  
 Weißarsennickel 610.  
 Weißblech 639.  
 Weißbleierz 650.  
 Weißsieden 671.  
 Weißspießglanzerz 369.  
 Weißstellur 703.  
 Weldon-Verfahren 276.  
 Werkblei 644.  
 Wertigkeit 75, 76.  
 — der Grundstoffe vgl. unter Grundstoffe.  
 Wetter, schlagende 407.  
 Widerstand, elektrischer von Metallen 561, 669.  
 — Zunahme beim Erwärmen der Leitungsdrähte 712, Tabelle.  
 Widerstandsgefäß nach Arrhenius 717 u. Fig. 287.  
 Wildbad, Quellen von- 214.  
 Willemitt 549.  
 Windfrischen vgl. Bessemerverfahren.  
 Wismut, Konst., Vork. 652, Eig., Verh., Legierungen 653, Historisches, Verbb. mit O u. H 654, Kolloidales 654, Verbb. mit N, S, Se, Te, Cl 655, mit J, C, Si 656, physiol. Wirkung, medizinische Verwendung 656, Erk., Best. 677.  
 Wismut-blende vgl. Kieselwismut.  
 — -blüte 654.  
 — -chlorid vgl. Chlorwismut.  
 — -dioxyd 654.  
 — -glanz 655.  
 — -hydroxyd 654.  
 — -jodid vgl. Jodwismut.  
 — -karbonat, basisches 656.  
 — -lot 653.  
 — -nitrat 655, basisches 655.  
 — -ocker 654.  
 — -oxyd 654.  
 — -oxychlorid 655.  
 — -oxyjodid 656.  
 — -pentoxyd 654.  
 — -säure 655, Kaliumsalz 654.  
 — -sesquioxyd vgl. Wismutoxyd.  
 — -silikat 656.  
 — -sulfid vgl. Schwefelwismut.  
 Висмут vgl. Wismut.  
 Witherit 520, 523.  
 Wittenit 676.  
 Водород vgl. Wasserstoff.  
 Wolfram, Vork., Darst., Eig., Legierungen, Verbb. 632, Anwendungen 633, Historisches 634, Erk., Scheidung, Best. 636.  
 Wolfram-bronzen 634.  
 — -carbid 633.  
 — -dioxyd 632.  
 — -disulfid 633.  
 — -trioxyd 632.  
 — -hexachlorid 633.  
 — -mineral 633.  
 — -pentabromid 633.  
 — -säure 633, lösliche, Polysäuren 633, Anhydrid vgl. Wolframtrioxyd, Salze vgl. Wolframate.  
 — -stahl 633.  
 — -tetrajodid 633.  
 — -trisulfid 633.  
 Вольфрам vgl. Wolfram.  
 Wollastonit 463, 536.  
 Wollwaschwasser 490.  
 Woulff'sche Flasche 151 u. Fig. 61.  
 Würfelsalpeter vgl. Natriumnitrat.  
 Würtzit 548.  
 Wurzelbakterien 148.

## X.

- Xanthophyllit 382.  
 Xenon 220, Spektrum 212 u. Tafel II, vgl. auch 758 (Berichtigungen).  
 Xenotim 578.  
 Xonaltit 536.

## Y.

Ytterbium 579, Verbindungen 579.  
 Yttererde vgl. Yttrium und Ytterbium.  
 Ytterspat 209.  
 Yttrialit 578.  
 Yttrium 578, Verbb., Historisches 579.  
 Yttrotantalit 578.  
 Yttrotitanit 578.

## Z.

Z $\alpha$ , Z $\beta$  51.  
 Zaffer 611.  
 Zahlensystem, dekadisches 2.  
 Zellen, galvanische vergl. Galvanische Zellen.  
 Zeolith 570.  
 Zerfließliche Substanzen vergl. Substanzen, zerfließliche.  
 Zinc vgl. Zink.  
 Zink, Vork., Gewinnung, Eig. 546, Verwendung, Historisches, Verbb. 547, Erk., Best. 559.  
 Zink-blech 547.  
 — -blende 546, 548.  
 — -blüte 549.  
 — -bromid vgl. Bromzink.  
 — -chlorid vgl. Chlorzink.  
 — -jodid vgl. Jodzink.  
 — -glas 549.  
 — -hydroxyd 548.  
 — -karbonat 549, basisches 549.  
 — -ofen 547.  
 — -oxyd 547.  
 — -silikat 549.  
 — -spat 549.  
 — -staub 547.  
 — -sulfid vgl. Schwefelzink.  
 — -sulfat 548.  
 — -weiß 548.  
 — -weiß vgl. Zinkoxyd.  
 Цинкъ vgl. Zink.  
 Zinkate 548.  
 Zinkenit 372.  
 Zinn, Vork. 637, Gewinnung, Eig., graues, enantiotrope Formen, Verh.

638, Historisches, Statistisches, Anwendung, Legierungen, Verbb. 639, Anwendungen der Verbb. 643, Erk., Best. 677.  
 Zinn-amalgam 639.  
 — -asche 639.  
 — -bromid 643.  
 — -bromür 643.  
 — -chlorid, wasserfreies, Darst., Verbb. 642.  
 — -chloridchlorwasserstoffsäure 642.  
 — -chlorür, wasserfreies, wasserhaltiges, specif. Gewicht der Lösungen 641, alkalische Lösung (Reduktionswirkung) 642, Anwendung 643.  
 — -dioxyd 639.  
 — -fluorid 643.  
 — -fluormetalle 643.  
 — -fluorstrontium 643.  
 — -folie 638.  
 — -geschrei 638.  
 — -gruppe 476, Erk., Scheidung 677.  
 — -hydroxyd vgl. Zinnsäure.  
 — -hydroxydul 640.  
 — -jodid 643.  
 — -jodür 643.  
 — -kies 637, 641.  
 — -lack 643.  
 — -oxydul 639.  
 — -sulfür 641.  
 — -salz vgl. Zinnchlorür.  
 — -säure, o- u. m- 640, Salze vgl. Stannate, Anhydrid vgl. Zinndioxyd.  
 — -stein 637, 639.  
 — -sulfid 641.  
 — -tetrachlorid vgl. Zinnchlorid.  
 Zinnober 550, 553, 554.  
 Zirkonium, Vork., Darst. 380, Verbb. 381.  
 Zirkonlicht 124.  
 Zucker als Reduktionsmittel 658, 690.  
 Zugfestigkeit, Prüfung auf- 573.  
 Zündholzfabrikation 329, 409, 488.  
 Zündhütchen 488.  
 Zündkirschen 562.  
 Zündspiegel 488.  
 Zuschläge beim Hüttenbetriebe 590.  
 Zweilochbrenner vgl. Brenner.

# NAMENREGISTER.

## A.

Abbé, Beilage II.  
 Albertus Magnus 364.  
 Ampère 711.  
 Anaxagoras 57.  
 Andrews 108.  
 Angelus Sala 252.  
 Arbuckl 547.  
 Archimedes 16.  
 Arfvedson 519.  
 Aristoteles 553.  
 Arrhenius 717.  
 Aubel 570.  
 Auer v. Welsbach 51, 381.  
 Avarami 391.  
 Avogadro 35, 57, 58.

## B.

v. Babo 99, 101, 365.  
 Baccei 414.  
 Baeyer 254.  
 Bake 499.  
 Balard 300, 305.  
 Bamberger 208.  
 Bannow 317.  
 Basilius Valentinus 243,  
 252, 368, 369, 654.  
 Baubigny 310.  
 Baumann 306.  
 Baumé 15, 391.  
 Baumhauer 711.  
 Baxter u. Richards vergl.  
 Richards u. Baxter.  
 Bayen 87.  
 Beccaria 37.  
 Beck 15.  
 Becquerel 523.  
 Belck 368.  
 Bell 717.  
 van der Bellen 546.  
 Bergmann 608.  
 Bernhardt 243, 252.  
 Berthelot 88, 210, 438.  
 Berthollet 662, 666.  
 Berzelius 17, 75, 87, 88,

267, 368, 381, 486, 525,  
 578, 584, 586, 691, 704,  
 718.  
 Bettendorff 364.  
 Biddle 557.  
 Black 402, 519.  
 Blanc vgl. Leblanc.  
 Bleier 64.  
 Bodman 655.  
 Böhm 417, 534.  
 Boisbaudran vgl. Lecoq de  
 Boisbaudran.  
 Boltzmann, L. 58.  
 Bornträger 596.  
 Böttger 329.  
 Bouty 104, 715.  
 Boyle 13, 35, 81, 329.  
 Brande 519.  
 Brandt 329, 611.  
 Brashear 660.  
 Brauner 88, 380, 704.  
 Bredig 254, 682.  
 Brigg 3.  
 Brisson 391.  
 Brugh 51.  
 Bruyn vgl. Lobry de Bruyn.  
 Bucher 412.  
 Buchner 666.  
 Budde 35.  
 Buff 139.  
 Bullacke 362.  
 Bullrich 516.  
 Bunsen 34, 64, 66, 100,  
 177, 363, 415, 423, 438,  
 539, 562.  
 Bunsen u. Kirchhoff 114,  
 421, 496, 519.  
 Burgemeister 433.  
 Bussy 558.

## C.

Cadet 391.  
 Cailletet 81, 82.  
 Carey 658.  
 Caro 254.  
 Carré 204.

Cartier 15.  
 Casciorolus 539.  
 Caspari 288.  
 Cassel 681.  
 Cavendish 149, 183, 218,  
 220.  
 Cayley 407.  
 Celsius 29.  
 Chambers 715.  
 Chancel 329.  
 Chancourtois 711.  
 Chaptal 145.  
 Charles 113.  
 Chatelier vgl. Le Chatelier.  
 Chatin 306.  
 Chikashigé 704.  
 Chruschtschoff 50, 51.  
 Chwolson 669.  
 Clarke 53.  
 Clausius 711.  
 Clayton 417.  
 Cleve 51, 214, 578.  
 Cohen 638.  
 Coindet 307.  
 Collie 101.  
 Comte 42.  
 Condorcet 87.  
 de Coninck vgl. Öchsner  
 de Coninck.  
 Cooke 88, 107.  
 Courtois 311.  
 Cowles 325.  
 Cowper-Coles 585, 700.  
 Cronstedt 608.  
 Crookes 50, 51, 578.  
 Curie 50, 523.  
 Curtius 155, 156, 191, 194,  
 506.  
 Curtius u. Rissom 191, 497,  
 648.  
 Cushman u. Richards vgl.  
 Richards u. Cushman.

## D.

Dalton 57, 60, 88.  
 Davy 273, 293, 305, 311,



377, 407, 419, 492, 519,  
539, 691.  
Deacon 276.  
Debierne 50.  
Debray 558, 595, 692.  
Debus 486.  
Defacqz 633.  
Delhujar vgl. d'Elhujar.  
Demokrit 57.  
Dennis 484.  
Dennstedt u. Goehlich 191.  
Dent 403.  
Dent u. Thiele vgl. Thiele  
u. Dent.  
Deville 134, 377, 432, 562,  
689, 692.  
Deville u. Troost 172.  
Dewar 83, 108, 110, 129,  
213, 552.  
Dittenberger 218.  
Dittmar 88.  
Dixon 443.  
Döbereiner 123, 329, 691,  
711.  
Dorn 51.  
Dorn u. Erdmann, H. 218.  
Drechsel 307.  
Drummond 96.  
Dulong 87, 88, 293.  
Dulong und Petit 65, 70.  
Dumas 64, 88, 525.  
Dundonald 417.

## E.

Ebert 713.  
Eckardt 496.  
Eckeberg 579.  
Eder u. Valenta 219.  
van Eijk 638.  
Eijkmann 64.  
d'Elhujar 634.  
Ellean 196.  
Elster u. Geitel 511.  
Emich 114.  
Emminghaus 306.  
Engler 103, 405.  
Ennis 196.  
Epikur 57.  
Erdmann, H. 288, 425.  
Erdmann, H. u. Dorn vgl.  
Dorn u. Erdmann.  
Erdmann, H. u. Köthner  
493, 676, 708.  
Erdmann u. Marchand 88,  
525.  
Erdmann, H. u. Menke 496.  
Erdmann, H. u. v. Unruh  
533.  
Erlwein 101.  
Esmark 584.  
Estreicher 312.

## F.

Fahrenheit 29.  
Faraday 293, 396, 402, 661,  
713, 714 u. Beilage II.  
Favre u. Silbermann 405.  
Fehling 306.  
Feit 493.  
Feuerstein u. Nölting vgl.  
Nölting u. Feuerstein.  
Fischer, Emil 367.  
Fleming 552.  
Fock 42.  
Forcrand 504, 506.  
Frank 300, 348.  
Frankland 214.  
Fraunhofer 422.  
Fremy 370.  
Fresenius 365, 402, 617.  
Fresenius u. Will 402.  
Friedel 101.  
Funk 542, 598, 612.  
Fyfe-Schneider 366.

## G.

Gadolin 579.  
Gahn 329, 616.  
Gassendi 57.  
Gattermann 340.  
Gautier 306.  
Gay-Lussac 13, 35, 64, 87,  
88, 273, 311, 322, 377.  
Geber 639.  
Gehlen 362.  
Geisler 402, 409, 421.  
Geitel u. Elster vgl. Elster  
u. Geitel.  
Gernez 557.  
Glaser 214.  
Glauber 508.  
Gmelin 415.  
Goehlich u. Dennstedt vgl.  
Dennstedt u. Goehlich.  
Goldschmidt 562.  
Gore 321.  
Grabowsky 350.  
Graefe 496.  
Graetz 649.  
Graham 111, 464.  
Grandmougin u. Nölting  
vgl. Nölting u. Grand-  
mougin.  
Green 101.  
Grove 135.  
Grüneberg 196.  
Guntz 517, 661.  
Gutmann 499.  
Guye 42.

## H.

Hagström 669.  
Hannay 391.

Hantzsch 198, 504, 663.  
Harbord 598.  
v. Hasy 470.  
Hatchett 586.  
v. Hauer 704.  
Hauser 647, 665.  
Hautefeuille 701.  
Hefner-Alteneck 425.  
Hellriegel 148.  
Helmholtz, Beilage II.  
Hempel 218, 470.  
Hemptinne 691.  
Henderson 88.  
Hentschel 293.  
Heräus 30.  
Hermann 51, 550.  
Heroult 560.  
Herrmann 407.  
Herschel 660.  
Hertz, Beilage II.  
Herzfeld 525, 526.  
Heycock 39.  
Hillebrand 51.  
Hillmayr 250.  
Hinrichs 711.  
Hisinger 381.  
Hittorf 695.  
Hjelm 630.  
van 't Hoff 37, 57, 103.  
v. Hofmann, A. W. 3, 64,  
232, 256, 458.  
Hogarth 391.  
Holborn 222, 442.  
Hooke, B. 87.  
Hoppe-Seyler 529.  
Houzeau 101.  
Hugot 511.  
v. Humboldt 47, 87, 88.  
Hundeshagen, Fr. 305.

## I.

Ilinski u. v. Knorre 611.

## J.

Jan Rey vgl. Rey.  
Joannis 503.  
Jones 715.  
Junkers 438.

## K.

Kahlbaum 517.  
Karsten 644.  
Kasner 92.  
Kehrmann 101.  
Keiser 87, 88.  
Killing 584.  
Kipp 91, 274, 408.  
Kirchhoff u. Bunsen vgl.  
Bunsen u. Kirchhoff.  
Kirschner 662.

Kjeldahl 195.  
 Klaproth 381, 539, 630, 636,  
 705.  
 v. Knorre u. Ilinski vgl.  
 Ilinski u. v. Knorre.  
 Kohn 64.  
 Köthner u. Erdmann vgl.  
 Erdmann, H. u. Köthner.  
 Krakau 701.  
 Krügel u. Ladenburg vgl.  
 Ladenburg u. Krügel.  
 Krüfs 51, 424.  
 Kubierschky 493.  
 Kundt 70, 209.  
 Kunkel 329, 685.  
 Kunz-Krause 259.

**L.**

Ladenburg 83, 99, 177, 220.  
 Ladenburg u. Krügel 220.  
 Lampadius 443, 646.  
 Lamy 577, 578.  
 Landolt 49.  
 Langbein 307.  
 Lange 241, 243.  
 Langer 605.  
 Laurent 627.  
 Lavoisier 87, 391.  
 Lea Carey vgl. Carey.  
 Lebeau 321.  
 Leblanc 270, 515.  
 Le Chatelier 30, 535.  
 Lecoq de Boisbaudran 51,  
 573.  
 Leduc 88, 107.  
 Lehmann 629.  
 Leibniz 7.  
 Lemery 364.  
 Lengyel 523, 525.  
 Lewes 416.  
 Liebig 402, 660.  
 Liebig u. Wöhler 611.  
 Liebknecht 314.  
 Linck 364.  
 Linde 83, 199, 225.  
 Lippmann 539.  
 Lobry de Bruyn 194, 208.  
 Lockyer 214.  
 Loew 690.  
 Lorenz 642, 669.  
 Losanitsch 407.  
 Lossen 208.  
 Lothar Meyer vgl. Meyer,  
 Lothar.  
 Lottermoser 551.  
 Lugol 308.  
 Lukrez 57.  
 Lunge 248.  
 Lussac-Gay vgl. Gay-Lus-  
 sac.

Lussana 713.  
 Luzi 386.

**M.**

Mach 563, 661.  
 Macquer 391.  
 Mallet 196.  
 Maquenne 417.  
 Marchand 306.  
 Marchand u. Erdmann vgl.  
 Erdmann u. Marchand.  
 Marggraf 329, 519, 691.  
 Marignac 51, 525.  
 Mariotte 138.  
 Marroneau 603.  
 Marsh 364.  
 Marshall 305, 499.  
 Martin 435.  
 Matignon 513, 561.  
 Maugham 123.  
 Maxwell 57, 719.  
 Mayer, Julius Robert 34.  
 Méars 681.  
 Melikoff u. Pissarjewsky  
 635.  
 Mendelejeff 472, 474, 573,  
 578, 710, 711.  
 Menke u. Erdmann vgl.  
 Erdmann, H. u. Menke.  
 Metzner 704.  
 Meyer, Lothar 708, 711.  
 Meyer, Victor 64.  
 Mitchell 396, 669.  
 Mitscherlich 96, 452.  
 Moissan 52, 321, 391, 417,  
 446, 525, 526, 533, 630.  
 Mond 605, 700.  
 Morley 88, 107.  
 Morse 547.  
 Mosander 51, 381, 579.  
 Müller v. Reichenstein 705.  
 Munkert 666.  
 Munktell 681.  
 Murdoch 417.

**N.**

Napoleon III. 562.  
 Natterer 81, 108.  
 Nef 557.  
 Nernst 426, 711.  
 Nefslor 199.  
 Neumann 622.  
 Neville 39.  
 Newbury-Vautin 681.  
 Newland 711.  
 Newton 7, 660.  
 Nilson 568, 578, 579.  
 Nölting u. Feuerstein vgl.  
 758 (Zusätze).  
 Nölting u. Grandmougin  
 191.

Nordenskjöld 214.  
 Norton 51.  
 Noyes 88.

**O.**

Öchsner de Coninck 388.  
 Ohm 711.  
 Olczewsky 83, 99, 213, 219.  
 Orfila 307.  
 Ostwald 40.  
 Ozonf 394.

**P.**

Palmaer 551.  
 Palmieri 214.  
 Panting und Wade vergl.  
 Wade u. Panting.  
 Paracelsus 553.  
 Parkes 547, 644.  
 Pattinson 644.  
 Pawlewski 294.  
 Paxmann 492.  
 Pechmann 194, 440.  
 Peligot 627, 636.  
 Perrot 432.  
 Petit u. Dulong vgl. Dulong  
 u. Petit.  
 Pettenkofer 230.  
 Pettersson 568.  
 Pfaff 305.  
 Pfaundler u. Schnegg 250.  
 Pfeffer 37.  
 von der Pfordten 661.  
 Piccini 708.  
 Pictet 82, 110.  
 Piloty u. Stock 363, 367,  
 375.  
 Piorry 404.  
 Pissarjewsky u. Melikoff  
 vgl. Melikoff u. Pissar-  
 jewsky.  
 Plato 44, 87.  
 Plattner 681.  
 Plinius 402.  
 Plücker 209, 421.  
 Pollock 681.  
 Pott 654.  
 Preston 719.  
 Priestley 87, 118, 149, 177.  
 Proust 368, 657.

**Q.**

Quick 669.  
 Quincke 605.

**R.**

Ramsay 42, 214, 220, 700.  
 Ramsay u. Rayleigh vgl.  
 Rayleigh u. Ramsay.  
 Raschig 248.

Rayds 394.  
 Rayleigh 88, 107.  
 Rayleigh u. Ramsay 218.  
 Réaumur 29.  
 Regnault 107.  
 Reich 573.  
 Reinhold 306.  
 Reischauer 138.  
 Rey 87.  
 Richards 88.  
 Richards u. Baxter 589.  
 Richards u. Oushman 608.  
 Richter 573.  
 Riehm 204.  
 Riemsdijk 645.  
 Rissom u. Curtius vergl.  
 Curtius u. Rissom sowie  
 Berichtigungen 758.  
 Rivals 310.  
 Rose 562, 586, 653.  
 Rosenheim 314.  
 Rosse 660.  
 Rossel 348.  
 Rössler 431, 698.  
 Rothmund 42.  
 Ruberg 547.  
 Rüdorff 424.  
 Ruhmkorff 114, 681.  
 Rumford 423.  
 Russel 443.  
 Rutherford 149, 583.

**S.**

Sabatier u. Senderens 612.  
 Sainte-Claire Deville vgl.  
 Deville.  
 Salkowski 695.  
 Schaum 238, 638.  
 Scheel 130, 552.  
 Scheele 87, 133, 149, 273,  
 322, 329, 391, 539, 616,  
 630, 634.  
 Scheffer 691.  
 Schenck 42.  
 Schieber 621.  
 v. Schilling u. Vorländer  
 vgl. Vorländer u. v. Schil-  
 ling.  
 Schnegg u. Pfaundler vgl.  
 Pfaundler u. Schnegg.  
 Schönbein 623.  
 Schröder 660.  
 Schrötter 329.  
 Schützenberger 50.  
 Schwankhard 321.  
 Scopoli 322.  
 Scott 88.  
 Sebaldt 198, 504.  
 Seftström 585.  
 Seger 30.  
 Selckmann 507.

Sell 130, 552.  
 Senderens u. Sabatier vgl.  
 Sabatier u. Senderens.  
 Sennert 57.  
 Setterberg 496, 519.  
 Seubert 708.  
 Shields 42, 700.  
 Siemens 99, 101, 102,  
 435 u. Beilage II.  
 Silbermann u. Favre vgl.  
 Favre u. Silbermann.  
 Silva, Ferreira da 605.  
 Söderbaum 678.  
 Solvay 515.  
 Soret 103.  
 Spring 140.  
 Stahl 44, 87, 169.  
 Stas 49, 88.  
 Staudenmaier 386, 704.  
 Stavenhagen 630, 632.  
 Stewart 669.  
 Stock u. Piloty vgl. Piloty  
 u. Stock.  
 Strömer 29.  
 Stromeyer 550.

**T.**

Tafel 506.  
 Tanatar 191, 398.  
 Targioni 391.  
 Tennant 391, 691, 705.  
 Tessié du Motay 92.  
 Theel 381.  
 Thénard 143, 273, 322, 377,  
 531, 614.  
 Theophrast 364.  
 Thiele 191, 194.  
 Thiele u. Dent 403.  
 Thierry 221.  
 Thiesen 130, 552.  
 Thilorier 402.  
 Thomsen 88, 107, 719.  
 Tickle 101.  
 Travers 417.  
 Treubert 654, 677.  
 Troost 99.  
 Troost u. Deville vgl. De-  
 ville u. Troost.  
 Troost u. Hautefeuille 701.  
 Twynam 598.

**U.**

Uhlenhuth 207.  
 v. Unruh u. Erdmann, H.  
 vergl. Erdmann, H. u.  
 v. Unruh.

**V.**

Valenta u. Eder vgl. Eder  
 u. Valenta.

Valentinus, Basilius vgl.  
 Basilius Valentinus.  
 Van der Bellen vgl. van  
 der Bellen.  
 Van der Waals vgl. van  
 der Waals.  
 Vanino u. Hauser 647, 665.  
 Vanino u. Treubert 654,  
 677.  
 Van't Hoff vgl. van't Hoff.  
 Vater 535, 558, 629.  
 Vezes 695.  
 Villiger 254.  
 Vogel 305.  
 Volhard 430.  
 Von der Pfordten vgl. von  
 der Pfordten.  
 Vorländer u. v. Schilling  
 288.

**W.**

van der Waals 35.  
 Wade u. Panting 403.  
 Weber 425.  
 Weinhold 222, 227.  
 Weinland 710.  
 Weisbach 472.  
 Weifsberg 103.  
 Weldon 276, 617.  
 Weyl 101.  
 Wheatstone 717.  
 Wibel 654.  
 Wiede 627.  
 Wien 222, 442.  
 Will 402, 617.  
 Will u. Fresenius vergl.  
 Fresenius u. Will.  
 Wills 101, 704.  
 Willson 417, 534.  
 Wilson 104.  
 Windhausen 401.  
 Winkler, Cl. 112, 252, 261,  
 377, 474, 526, 588, 608.  
 Wislicenus, W. 191.  
 Witt 381.  
 Wittenet 676.  
 Wöhler 377, 417, 558, 562,  
 611, 658, 661, 700.  
 Wöhler u. Liebig vergl.  
 Liebig u. Wöhler.  
 Wollaston 691, 705.  
 Wood 654, 691.  
 Wroblewski 83, 398.  
 Wunder 196.  
 Wurster 139.

**Z.**

Zelinsky 701.  
 Zsigmondy 682.

## Berichtigungen und Zusätze:

Arsenfreier Phosphor (S. 328) wird durch Destillation des käuflichen Phosphors mit Wasserdampf erhalten (Nölting und Feuerstein).

In den Tabellen auf Seite 50 und 61 setze

Ne = 19,86; Kr = 81,00; Xe = 127,10.

Seite 56, Zeile 21 von unten statt „1:2:3“ lies „1:2:4“.

„ 189, „ 10 „ „ „ „ „NH<sub>3</sub>“ lies „HN<sub>3</sub>“.

„ 191, „ 9 „ „ „ „ „Risson“ lies „Rissom“.

In einem Teil der Auflage sind noch folgende Berichtigungen nachzutragen:

- |                    |   |  |
|--------------------|---|--|
| S. 724, 2. Spalte, | { | Bei „Bleisulfid vgl. Schwefelblei“ ist zu lesen:                             |
| Zeile 5 v. o.      |   | „Bleisulfid 648.“, „vgl. Schwefelblei“ also zu streichen.                    |
| S. 731, 1. Spalte, | { | Der Artikel „Gase, Unterschied...“ ist zu setzen hinter                      |
| Zeile 7 v. o.      |   | „Gasdichte vgl. Dichte“, auf S. 730, 2. Sp., Zeile 4 v. u.                   |
| S. 730, 2. Spalte, | { | „Gas sylvestre vgl. Kohlendioxyd“ ist zu setzen unter                        |
| Zeile 10 v. u.     |   | „Gaz sulfureux vgl. Schwefeldioxyd“, weil hier Gas mit „z“ geschrieben wird. |

Verlag von Friedrich Vieweg & Sohn in Braunschweig.

Kurzes

## Lehrbuch der organischen Chemie

von Prof. Dr. A. Bernthsen,

Vorstand des Hauptlaboratoriums der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen  
am Rhein, früher Professor an der Universität zu Heidelberg.

Siebente Auflage, bearbeitet in Gemeinschaft mit

Dr. Eduard Buchner,

Professor an der landwirthschaftlichen Hochschule zu Berlin.

8. Preis geh. 10 *M.*, geb. 10,80 *M.*

---

## Ad. Stöckhardt's Schule der Chemie

oder erster Unterricht in der Chemie, versinnlicht durch einfache  
Experimente. Zum Schulgebrauch und zur Selbstbelehrung, insbeson-  
dere für angehende Apotheker, Landwirthe, Gewerbetreibende etc.

Zwanzigste Auflage, bearbeitet von

Prof. Dr. Lassar-Cohn

Königsberg in Pr.

Mit 197 in den Text eingedruckten Abbildungen und einer farbigen Spectral-  
tafel. 8. Preis geh. 7 *M.*, geb. 8 *M.*

---

## Einführung in die Stöchiometrie

oder die Lehre von der quantitativen Zusammensetzung der Körper  
und ihren mit dieser zusammenhängenden Eigenschaften.

Mit Rechenbeispielen.

Verlag von Friedrich Vieweg & Sohn in Braunschweig.

# Gasanalytische Methoden

von Dr. Walther Hempel,

Professor an der technischen Hochschule zu Dresden.

Dritte Auflage. Mit 127 Abbildungen. 8. Preis geh. 8 *M.*, geb. 10 *M.*

## Vorlesungen

über

## theoretische und physikalische Chemie

von J. H. van 't Hoff.

Erstes Heft. Die chemische Dynamik. Zweite Auflage. Mit in den Text eingedruckten Abbildungen. gr. 8. geh. Preis 6 *M.*

Zweites Heft. Die chemische Statik. Mit in den Text eingedruckten Abbildungen. gr. 8. geh. Preis 4 *M.*

Drittes Heft. Beziehungen zwischen Eigenschaften und Zusammensetzung. Mit eingedruckten Abbildungen. gr. 8. geh. Preis 4 *M.*

Roscoe-Schorlemmer's

## Ausführliches Lehrbuch der Chemie.

Mit Holzsichen. gr. 8. geh.

Erster und zweiter Band: Anorganischer Theil. Dritte gänzlich umgearbeitete Auflage von Sir Henry E. Roscoe und Alexander Classen. Preis à Band 26 *M.*, geb. in Lnwd. 27 *M.*, in Hlbfrz. 28 *M.*

Dritter Band: Die Kohlenwasserstoffe und ihre Derivate oder Organische Chemie, erster Theil. Preis 24 *M.*, geb. in Lnwd. 25 *M.*, in Hlbfrz. 26 *M.*

Vierter Band: Die Kohlenwasserstoffe und ihre Derivate oder Organische Chemie, zweiter Theil. Preis 24 *M.*, geb. in Lnwd. 25 *M.*, in Hlbfrz. 26 *M.*

Fünfter Band: Die Kohlenwasserstoffe und ihre Derivate oder Organische Chemie, dritter Theil. Fortgesetzt von Jul. Wilh. Brühl und bearbeitet in Gemeinschaft mit Edvard Hjelt u. Ossian Aschan. Preis 21 *M.*, geb. in Lnwd. 22 *M.*, in Hlbfrz. 23 *M.*

Sechster Band: Die Kohlenwasserstoffe und ihre Derivate oder Organische Chemie, vierter Theil. In Gemeinschaft mit Edvard Hjelt und Ossian Aschan bearbeitet von Jul. Wilh. Brühl. Preis 15 *M.*, geb. in Lnwd. 16 *M.*, in Hlbfrz. 17 *M.*

Siebenter Band: Die Kohlenwasserstoffe und ihre Derivate oder Organische Chemie, fünfter Theil. In Gemeinschaft mit Edvard Hjelt und Ossian Aschan bearbeitet von Jul. Wilh. Brühl. Preis 28 *M.*, geb. in Lnwd. 29,50 *M.*, in Hlbfrz. 30 *M.*

(Achter und neunter Band unter der Presse.)

## Physikalisches Praktikum

mit besonderer Berücksichtigung der physikalisch-chemischen Methoden von

Eilhard Wiedemann und Hermann Ebert.

Vierte verbesserte und vermehrte Auflage. Mit 366 Holzsichen. gr. 8. Preis geh. 10 *M.*, geb. 11 *M.*

